

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

FRANÇOIS BON

Agrégé de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SUR L'ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE EN
CONTACT AVEC DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Juin 1944 devant la Commission d'examen

MM. L. GAY..... *Président.*

G. REBOUL.....)

M. MOUSSERON.) *Assesseurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES

Nom du Candidat : **BON.**

Prénom : **François.**

Date de la soutenance : 8 juin 1944.

BON (François). — Sur l'adsorption à la surface du mercure en contact avec des solutions électrolytiques. *Montpellier*, Masson, 1948. In-8°, 45 p., 19 fig.

Thèse ès sciences, 1948. N° .

BON (François). — Sur l'adsorption à la surface du mercure en contact avec des solutions électrolytiques. *Montpellier*, Masson, 1948. In-8°, 45 p., 19 fig.

Thèse ès sciences., 1948. N° .

BON (François). — Sur l'adsorption à la surface du mercure en contact avec des solutions électrolytiques. *Montpellier*, Masson, 1948. In-8°, 45 p., 19 fig.

Thèse ès sciences., 1948. N° .

BON (François). — Sur l'adsorption à la surface du mercure en contact avec des solutions électrolytiques. *Montpellier*, Masson, 1948. In-8°, 45 p., 19 fig.

Thèse ès sciences., 1948. N° .

SÉRIE A, N°
N° D'ORDRE :

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

FRANÇOIS BON

Agrégé de l'Université.

1^{re} THÈSE. — SUR L'ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE EN
CONTACT AVEC DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 8 Juin 1944 devant la Commission d'examen

MM. L. GAY..... *Président.*

G. REBOUL.....)
M. MOUSSERON.) *Assesseurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1948

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

Doyen. . . . M. P. MATIHAS, Professeur de Zoologie et Biologie générale.

MM.

Professeurs honoraires { E. FABRY, E. BATAILLON, R. JACQUES, J. PAVIL-
LARD, J. CABANNES et E. CHATTON.

Maîtres de Conférences honoraires : MM. F. MOURGUES et L. MAURY.

MM.

<i>Professeurs</i>	{	G. REBOUL.	Physique.
		E. TURRIÈRE	Mécanique rationnelle.
		P. HUMBERT	Mathématiques pures.
		L. GAY	Chimie.
		J. SOULA	Mathématiques.
		E. CARRIÈRE	Chimie.
		M. MOUSSERON	Chimie.
		L. EMBERGER	Botanique.
CH. BOUHET.	Physique.		
P. CHATELAIN	Minéralogie.		

MM.

<i>Maîtres de Conférences</i>	{	DIVÉ.	Mathématiques.
		O. TUZET (Mlle)	Zoologie.
		G. CAUQUIL (Mlle).	Chimie.
		J. GRANIER	Physique.

MM.

<i>Secrétaire.</i>	F. RUFFIE.
<i>Secrétaire honoraire</i>	L. DUBOIS.



A LA MÉMOIRE
DE MON PERE ET DE MON GRAND-PÈRE

A TOUS LES MIENS

SUR L'ADSORPTION A LA SURFACE DU MERCURE EN CONTACT AVEC DES SOLUTIONS ÉLECTROLYTIQUES

par M. F. BON
Agrégré de l'Université.

SOMMAIRE. — *1^{re} partie.* — *Etude tensiométrique.* — Nous avons mesuré, à la température constante de 25° C., par la méthode du poids de la goutte la tension superficielle au contact mercure polarisé-solutions aqueuses diverses (SO_4H_2 , NO_3H , ClH , ClNa) et suivi sa variation avec la concentration, la tension électrique de polarisation étant maintenue constante (Nous appelons tension électrique de polarisation la f. e. m. appliquée entre le mercure capillaire qui forme la goutte et une large électrode de mercure baignée par la solution au sein de laquelle la goutte se forme).

Premier résultat. — Cette courbe dans le système d'axes tension superficielle log concentration (dite courbe tensiométrique d'isovoltage) est formée de trois portions de droites raccordées par deux points anguleux (points d'Adam).

Deuxième résultat. — A chaque tension de polarisation (la goutte étant toujours cathode) correspond une de ces courbes dont on peut tracer un réseau.

Difficultés au voisinage du maximum électrocapillaire.

Troisième résultat. — Par un jeu graphique on déduit de ce réseau un réseau de courbes électrocapillaires, ou courbes de Gouy (courbes d'isocomposition donnant pour chaque concentration la variation de la tension superficielle avec la tension de polarisation). Dans un certain domaine de concentration la courbe électrocapillaire présente deux points anguleux.

Interprétation. — La formule de Gibbs permet d'établir qu'à chaque portion de droite d'une courbe d'isovoltage correspond un domaine de concentration de la solution telle que l'interface de contact mercure-solution soit caractérisée par un excès superficiel des ions adsorbés (qu'on calcule en ions g. par cm^2) constant dans tout le domaine (Ces particules adsorbées à la surface de contact forment une phase à deux dimensions dite « épiphase », caractérisée par l'excès superficiel considéré). Variation des concentrations superficielles et déplacement des domaines avec la tension de polarisation.

II^e partie. — Méthodes électriques permettant de déceler les changements d'épiphase. — On peut prendre comme variable liée à l'adsorption la densité superficielle de la charge électrique de la couche double d'Helmoltz. La méthode proposée pour mesurer cette densité en suivant la charge d'un condensateur par le courant électrocapillaire ayant été de précision insuffisante nous avons étudié deux variables qui lui sont liées.

Méthode électrométrique. — A tout changement d'épiphase correspond un saut brusque du potentiel d'une électrode de mercure collectant les gouttes au sein de la solution. Mesures.

Méthode polarométrique. — A tout changement d'épiphase correspond un saut brusque de l'intensité traversant l'électrolyte. Mesures.

Ces méthodes mettent en évidence le rôle perturbateur de l'oxygène dissous dans la solution ouverte à l'air (Nous retrouvons ainsi l'anomalie de Kucera déjà connue).

III^e partie. — Application effective de la méthode polarométrique à l'étude des épiphases. — La courbe de variation de l'intensité avec la concentration, la tension électrique étant constante (courbe polarométrique d'isovoltage), est formée de portions rectilignes raccordées par deux sauts brusques. Corrélation entre ces sauts et les points anguleux des courbes potentiométriques. Les difficultés rencontrées au voisinage du maximum électrocapillaire sont élucidées ; elles sont dues à l'électro-réduction de l'oxygène dissous qui amène, pour certaines polarisations, une discontinuité supplémentaire sur les courbes polarométriques qu'il ne faut pas confondre avec celles qui résultent d'un changement d'épiphase. Confirmation de l'hypothèse explicative de la première partie.

IV^e partie. — Conclusion.

Note complémentaire. — Extension des résultats (ClNH_4 , ClK , Cl_2Ca , Cl_2Ba).

INTRODUCTION

Gay et ses collaborateurs ont étudié les phénomènes d'adsorption à la surface de contact solutions benzéniques d'acide palmitique-solutions aqueuses diverses (soude (5), baryte (5), potasse (21), cyanures (21), éthanol-amines (7), ammoniacque (7), sels sodiques (8)).

A la surface de contact les corps dissous sont adsorbés, et l'interface de contact est caractérisée par une concentration superficielle de ces particules adsorbées ou par une concentration superficielle d'un des produits de leur réaction (savon dans le cas des solutions basiques). Un important résultat a été ainsi établi, recoupant un autre résultat obtenu par Adam (9) par un procédé tout différent : la solution benzénique ayant une concentration constante la concentration superficielle en produits adsorbés ne dépend pas de la concentration du soluté dans la phase aqueuse tant que cette concentration varie dans un certain domaine (on dira qu'il y a domaine

privilegié de concentration). Mais cette concentration superficielle varie brusquement quand on change de domaine pour rester à nouveau constante. Les domaines changent avec la concentration de la phase benzénique.

Gay dit : les corps adsorbés forment à l'interface une « phase à deux dimensions » ou « épiphase » (20).

Nous nous sommes proposé de rechercher si un résultat analogue pouvait être mis en évidence dans le cas où une des phases étant le mercure l'autre phase serait une solution électrolytique.

Nous avons pris comme variable liée à l'adsorption la tension superficielle au contact mercure-électrolyte.

Mais on sait, depuis Lippmann (1), que cette tension superficielle n'est définie que si on fixe la polarisation électrique du mercure. Nous avons donc deux variables : la composition de la solution et la tension électrique de polarisation.

Gouy (3) s'était attaché à construire, pour un grand nombre d'électrolytes les courbes électrocapillaires de variation de la tension superficielle avec la polarisation, la composition de l'électrolyte restant constante (courbes électrocapillaires d'isocomposition).

Il avait trouvé des courbes « parfaitement lisses » d'allure parabolique. On verra comment l'existence des domaines privilégiés de concentration implique, dans quelques cas, l'existence de points anguleux sur les courbes de Gouy, points difficiles à situer par une étude directe, expliquant ainsi pourquoi leur existence avait échappé à Gouy.

Pour mieux affirmer ces singularités nous avons étudié d'autres variables liées à l'adsorption (densité électrique de charge électrique de l'interface, intensité du courant à travers l'électrolyte, potentiel d'une électrode auxiliaire collectrice des gouttes).

Plus récemment Kucera (4) reprenant les mesures de Gouy par la méthode du poids de la goutte et non plus par la méthode de dénivellation capillaire utilisée par Gouy avait trouvé une anomalie sur les courbes électrocapillaires, liée au renouvellement de la surface mercurielle cathodique. Nous avons retrouvé cette anomalie (quoique ignorant son existence en cours de recherche) et nous avons montré qu'elle se différenciait nettement des singularités dues au phénomène essentiel étudié : existence de domaines privilégiés de concentration des solutions électrolysables correspondant à des épiphases caractéristiques de chacun de ces domaines.

PREMIÈRE PARTIE

ÉTUDE TENSIONOMÉTRIQUE DE L'INTERFACE MERCURE POLARISÉ-ÉLECTROLYTES

1. Mesures. — La figure 1 donne le montage utilisé. Le mercure préalablement distillé est placé dans une pipette comportant une partie renflée dont le volume est limité par deux étranglements. A la partie inférieure de la pipette est soudée une électrode de platine permettant un contact électrique. Un capillaire (morceau de tube thermométrique) est fixé à la base de la pipette. Sa pointe plonge dans la solution étudiée contenue dans un bécber au fond duquel on a placé une large couche de mercure qui formera l'anode fixe.

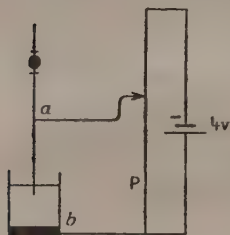


Fig. 1.

Cette anode de grande surface par rapport à la goutte issue du capillaire est pratiquement impolarisable. Un dispositif potentiométrique permet d'appliquer une f. e. m. connue (tension électrique de polarisation) entre la goutte (cathode) et l'anode fixe. L'ensemble est placé dans un thermostat à air,

la température de la solution est ainsi maintenue à $t = 25^{\circ} \pm 0.2$ C. Ayant établi la tension de polarisation (mesurée à 1 mV. près) on compte le nombre de gouttes n données par le poids de mercure contenu entre les deux étranglements.

La précision dépend manifestement de ce poids, ou si l'on veut du nombre de gouttes écoulées.

Nous avons opéré sur un nombre de gouttes de 650 environ (qui dépend du rayon du capillaire et de la vitesse d'écoulement). L'erreur relative reste inférieure à 1,5 o/o, atteint 1 o/o pour les concentrations les plus fortes.

Remarque. — Il n'est pas rare d'observer une bonne série de nombres concordants et subitement un nombre très différent. Il y a donc nécessité de multiplier les mesures. Tous les nombres cités

sont des valeurs moyennes d'un grand nombre de mesures concordantes.

La tension superficielle cherchée est inversement proportionnelle au nombre de gouttes trouvé. Un étalonnage est nécessaire. Nos mesures (relatives donc) correspondent à la valeur $A_m = 422$ dynes-cm. au maximum électrocapillaire pour une solution aqueuse d'acide sulfurique.

2. Premier résultat. Courbes tensiométriques d'isovoltage pour SO_4H_2 . — La concentration des solutions varie de $N/100$ à N/∞ .

Les solutions étendues ont même tension superficielle (A) que l'eau pure :

Exemple : $P = 0$ V. ; solutions c : $N/12\ 000$, $N/6\ 000$, $N/4\ 000$, $n = 690$ gouttes. Après ce palier horizontal la courbe est une portion de droite descendante :

Exemple : $P = 0$ V. ; $c = N/3\ 500$, $n = 705$ gouttes ; $c = N/1\ 750$, $n = 765$ gouttes. Variation relative 10 0/0 pour variation de concentration du simple au double. *Cette portion de droite se raccorde au palier initial par un point anguleux A_1 (que nous appellerons point d'Adam A_1).*

A cette portion de droite se raccordera, par un point anguleux A_2 , une partie linéaire de pente plus faible :

Exemple : $P = 0$ V. ; $c = N/1\ 000$, $n = 770$ g. ; $c = N/100$, $n = 792$ g.

Soit une variation relative d'environ 3 0/0 mais pour une variation de concentration du simple au décuple.

Les pentes des trois parties linéaires sont en valeur relative : 0, 94, 11.

3. Réseau de courbes d'isovoltage. — Le résultat précédent est valable pour toutes les tensions appliquées. Il est manifeste que cette tension ne peut être quelconque. Dans cet exposé nous nous limitons au cas des tensions négatives (goutte cathode) ⁽¹⁾ qui est le plus important. La surtension cathodique de l'hydrogène (17) est assez forte pour que nous ayons pu atteindre 2,3 V. Au delà l'électrolyse visible rend toute mesure illusoire.

Le tableau I donne quelques valeurs numériques.

La figure 2 donne l'ensemble du réseau.

⁽¹⁾ En raison des difficultés d'impression les résultats relatifs aux tensions positives ont été publiés à part. *Bull. Anal. C. N. R. S.*, 1948. F. Bon. *Archives*, nos 281 et 282.

TABLEAU I

$\begin{array}{c} P \\ \text{volts} \\ C \end{array}$	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,8	1,5	1,87	2
$\frac{N}{12\ 000}$	379	391	402	408	412	414	420	420	413	409
$\frac{N}{6\ 000}$	379	391	402	407	412	418	418	419	413	408
$\frac{N}{3\ 500}$	369	387	400	407	410	418	417	419	413	408
$\frac{N}{3\ 000}$	363	381	396	404	410	415	417	418	413	408
$\frac{N}{2\ 500}$	353	379	389	400	407	414	417	415	397	389
$\frac{N}{2\ 000}$	345	363	382	394	403	413	415	410	394	376
$\frac{N}{1\ 750}$	343	358	376	389	400	410	415	408	376	358
$\frac{N}{1\ 500}$	342	355	376	386	400	410	415	403	366	350
$\frac{N}{1\ 250}$	342	355	372	386	398	409	414	392	356	338
$\frac{N}{1\ 000}$	337	354	372	386	398	409	414	392	348	335
$\frac{N}{500}$	335	354	373	385	397	409	414	390	342	322
$\frac{N}{100}$	327	348	369	384	397	409	413	384	331	292
Les tensions superficielles sont en dynes-cm.										

Ce réseau se divise en deux parties :

La *première partie* est relative à la partie montante de la courbe électrocapillaire, la polarisation est comprise entre 0 et $P_m = 1$ V. environ. On observe une déformation des courbes d'isovoltage :

1) La pente des diverses parties rectilignes diminue quand la tension croît jusqu'à P_m . Exemple: $P = 0$, pentes 0,94, 11 ; $P = 0,3$ V., pentes 0,52, 2,6.

Au delà de 0,8 V. les points anguleux deviennent difficiles à placer

parce que les parties rectilignes raccordées tendent vers une même droite horizontale.

2) Les points anguleux se déplacent : on peut tracer les deux lignes des deux points anguleux (ligne D_1 lieu des points A_1 , ligne D_2 lieu des points A_2). D_1 et D_2 sont à peu près deux droites sensiblement parallèles de pente positive (du moins jusqu'à $P = 0,8$ V.).

La deuxième partie du réseau est relative à la partie descendante, la polarisation dépasse 1 V.

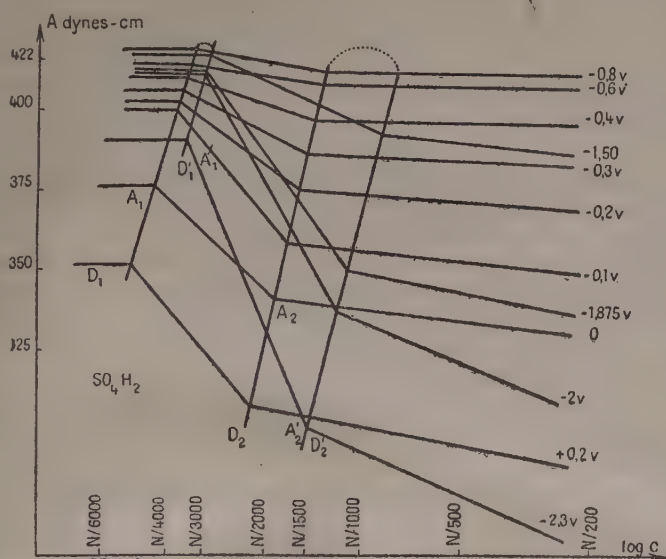


Fig. 2.

1) Jusqu'à 1,3 environ les parties rectilignes ont une pente très faible. Les points anguleux sont difficiles à situer.

2) Au delà la pente de ces portions de droites s'accroît. Exemple : $P = 1,5$ V., pentes 0, 45, 10 et $P = 2$ V., pentes 0, 177, 47.

4. Difficultés au maximum électrocapillaire. — Au fait que, les pentes des diverses portions rectilignes des courbes d'isovoltage tendant toutes vers zéro, les points anguleux sont peu marqués s'ajoute une difficulté. La précision devient médiocre (mesures peu fidèles) et même, compte tenu de cette imprécision, la courbe tensio-métrique ne semble plus rectiligne. On trouve en particulier pour certaines solutions étendues des valeurs de la tension superficielle plus fortes que le maximum électrocapillaire qui devrait être commun

à toutes les solutions d'après Gouy (3), résultat bien vérifié pour les solutions plus concentrées.

La belle harmonie du réseau semble difficile à conserver dans l'intervalle $0,8 \text{ V.} < P < 1,3 \text{ V.}$ Nous reviendrons plus tard sur cette difficulté dont la cause sera précisée, nous ferons pour le moment abstraction des points apparemment aberrants.

Le maximum électrocapillaire étant à peu près le même pour toutes les concentrations pour $P = P_m$ la courbe d'isovoltage se réduira à une droite unique $A = 422 \text{ dynes/cm.}$ et nous pouvons imaginer que les deux groupes de droites lieux des points anguleux (D_1, D'_1 et D_2, D'_2) ne sont, chacun en ce qui les concerne, que les deux branches d'une courbe unique tangente à la droite d'isovoltage $P = P_m$ (fig. 2, parties ponctuées).

5. Deuxième résultat. Singularités sur les courbes d'isocomposition. — En coupant par une droite $c = C^{\text{te}}$ le réseau tensiométrique on obtiendra une courbe électrocapillaire d'isocomposition.

1) Si la droite $c = C^{\text{te}}$ ne rencontre pas le lieu des points anguleux on obtient la courbe d'allure parabolique habituelle (1) (par exemple $c > N/800$). Pour les solutions étendues la courbe sera indépendante de la concentration et s'identifiera à la courbe électrocapillaire de l'eau pure (par exemple $c < N/10000$).

2) Mais si on coupe le réseau par une droite coupant une ligne D on met en évidence un point anguleux sur la courbe d'isocomposition correspondante.

a) *Premier cas.* — On coupe la courbe ($D_1 D'_1$) lieu des points anguleux A_1, A'_1 .

C'est le cas des solutions diluées de concentrations $N/10000 < c < N/2800$. Coupons le réseau (fig. 3a) par la droite $\log c = C^{\text{te}}$ qui rencontre ($D_1 D'_1$) en deux points A_1, A'_1 ; la courbe de Gouy (pour la solution considérée) présentera un premier point anguleux α_1 correspondant au point A_1 . Sur la courbe de Gouy étudiée α_1 aura pour abscisse $P_1 < P_m$. A partir de ce point la courbe de Gouy se confond avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Quand on atteindra le point d'abscisse $P'_1 > P_m$ la courbe électrocapillaire de la solution c quittera la courbe de Gouy de l'eau pure; ce point α'_1 correspond au second point d'Adam A'_1 (fig. 3b).

Exemple : solution $c = N/3500$.

$$\begin{array}{ll} A_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{abscisse } \log 1/3500, \\ \text{ordonnée } 392 \text{ dynes/cm.} \end{array} \right. & A'_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{abscisse } \log 1/3500, \\ \text{ordonnée } 408 \text{ dynes/cm.} \end{array} \right. \\ \alpha_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{ordonnée } 392 \text{ dynes/cm.,} \\ \text{abscisse } P_1 = -0,3 \text{ V.} \end{array} \right. & \alpha'_1 \left\{ \begin{array}{l} \text{ordonnée } 408 \text{ dynes/cm.,} \\ \text{abscisse } P'_1 = -2,3 \text{ V.} \end{array} \right. \end{array}$$

b) *Second cas.* — On coupe la courbe $(D_2D'_2)$ lieu des pseudo-points d'Adam A_2, A'_2 .

C'est le cas des solutions plus concentrées de concentrations $c : N/2500 < c < N/800$.

Coupons le réseau (fig. 3b) par la droite $\log c' = C^{10}$ qui rencontre $(D_2D'_2)$ en deux points A_2, A'_2 ; la courbe de Gouy (pour la solution c' présentera un premier point anguleux α_2 correspondant au point A_2 et d'abscisse P_2 , puis on atteindra la tension de polarisation P'_2 pour laquelle on aura un deuxième point anguleux α'_2 correspondant au point A'_2 , on aura l'apparence de la figure 3d.

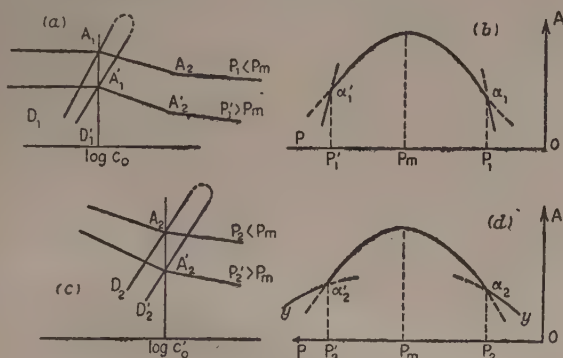


Fig. 3.

Par exemple : solution $c' = N/1250$.

A_2 {	abscisse $\log 1/1250$,	A'_2 {	abscisse $\log 1/1250$,
	ordonnée 416 dynes-cm.		ordonnée 338 dynes-cm.
α_2 {	ordonnée 416 dynes-cm.,	α'_2 {	ordonnée 338 dynes-cm.,
	abscisse $P_2 = -0,9$ V.		abscisse -2 V.

Il y a une différence entre les deux cas. En un point α_1 la pente de la tangente à la courbe électrocapillaire dA/dP varie brusquement en passant d'une valeur plus forte à une valeur plus faible; en un point α_2 au contraire la pente de la tangente passe d'une valeur plus faible à une valeur plus forte. C'est le contraire en α'_1 et en α'_2 .

Remarque 1. — 1) Si on limite les courbes aux valeurs de la tension de polarisation comprise entre 0 et 2,3 V. il se peut que l'on ne rencontre sur une courbe de Gouy qu'un seul point anguleux. Cas $c = N/5000$ par exemple.

2) Si on admet la forme des courbes $(D_1D'_1)$ et $(D_2D'_2)$ (deux droites raccordées par un élément de courbe) il se peut que la droite $\log c = C^{10}$

coupe ($D'D'_1$) ou ($D_2D'_2$) pour deux valeurs de la tension électrique de polarisation supérieures à P_m (c'est le seul cas possible à cause de l'inclinaison des droites D).

Remarque 2. — On conçoit que les points anguleux sur une courbe d'isocomposition échappent à une étude directe. Ils sont peu apparents car les pentes des parties raccordées sont graphiquement voisines et ils n'existent que pour des solutions assez étendues dans un domaine restreint.

Au contraire ils sont très apparents sur une courbe d'isovoltage, leur mise en évidence étant facilitée par le fait que les diverses parties raccordées sont rectilignes (avec les coordonnées $A/\log c$). D'où l'intérêt du mode opératoire utilisé.

Remarque 3. — Sur un réseau des courbes de Gouy on peut tracer deux lignes de points anguleux respectivement lieux des points α_1 , α'_1 et α_2 , α'_2 .

Le lieu des points α_1 , α'_1 se confond avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Le lieu des points α_2 , α'_2 est une courbe d'allure parabolique dont la région correspondant au voisinage du maximum n'a pas été bien précisée expérimentalement; la courbe obtenue par l'interpolation semble tangente à la courbe électrocapillaire de l'eau pure au voisinage du maximum.

Les deux points anguleux se confondraient donc en ce maximum.

6. Application de la formule de Gibbs. — Considérons deux phases en présence (ici le mercure et la solution) dont une est pure l'autre une solution. Le soluté est adsorbé à l'interface et sa concentration au voisinage de l'interface dépasse sa concentration au sein de la solution d'une quantité U dite excès superficiel, compté en mol.-g.-cm², donné par la formule de Gibbs :

$$U = - \frac{1}{RT} \frac{dA}{dLc}.$$

$R = C^e$ des gaz ; $T =$ température absolue ; $dA/dLc =$ taux de variation de la tension superficielle avec le log népérien de la concentration en soluté.

Ici l'ionisation du soluté et la polarisation compliquent le phénomène. Raisonnons avec SO_4H_2 .

Dans la couche superficielle peuvent s'adsorber les ions SO_4^{--} , H^+ ou les molécules neutres SO_4H_2 .

On ne saurait admettre que ce qui s'adsorbe soit uniquement les particules qui contribuent à la formation des molécules électriquement neutres SO_4H_2 , c'est-à-dire que les ions SO_4^{--} et H^+ soient adsorbés dans le rapport de $\frac{2 \text{ ions } H^+}{1 \text{ ion } SO_4^{--}}$. Alors la charge électrique q adsor-

bée par la surface de contact et empruntée à la solution électrolytique serait toujours *nulle* et l'on aurait une densité d de charge électrique (voir p. 19) toujours nulle, ce qui, d'après la formule de Lippmann amènerait $\left(\frac{\partial A}{\partial P}\right)_c = 0$ ce qui ne se produit que pour $P = P_m$.

Il est préférable de dire que les ions SO_4^{--} et H^+ sont adsorbés en proportion relative variable avec P (voir § 6, 1, B) et poser (à P constante) :

$$dA = -RT(U_{\text{H}^+} \cdot dLc_{\text{H}^+} + U_{\text{SO}_4^{--}} \cdot dLc_{\text{SO}_4^{--}}) \\ = -RT(U_{\text{H}^+} + U_{\text{SO}_4^{--}})dL(C\alpha)$$

où U_{H^+} , $U_{\text{SO}_4^{--}}$ sont les excès superficiels en ions H^+ ou SO_4^{--} ; c_{H^+} , $c_{\text{SO}_4^{--}}$ leurs concentrations dans la solution; α le coefficient de dissociation de SO_4H_2 dans la solution de concentration brute c . Aux dilutions utilisées α est voisin de 1, d'où :

$$dA = -RT(U_{\text{H}^+} + U_{\text{SO}_4^{--}})dLc$$

d'où :

$$U_{\text{H}^+} + U_{\text{SO}_4^{--}} = U = -\frac{1}{RT} \frac{dA}{dLc}$$

Avec $T = 273 + 25 = 298^\circ \text{ K}$ et passant au log vulgaire la concentration superficielle ionique totale est :

$$(1) \quad U = 1,75 \cdot 10^{-41} \cdot \alpha \cdot \text{ions g.-cm}^2$$

où α est la pente de la courbe tensiométrique d'isovoltage.

On a un double calcul à mener : pour les parties rapidement descendantes raccordées aux paliers initiaux (nous appellerons U_1 le coefficient correspondant) et pour les parties moins rapidement descendantes (U_2).

7. Interprétation. — Il découle des résultats précédents que le phénomène établi par Gay pour des non-électrolytes peut être étendu au cas des électrolytes adsorbés à la surface du mercure polarisé.

Dans tous les cas étudiés nous avons mis en évidence deux points anguleux sur les courbes tensiométriques. Entre ces deux points la tension superficielle est fonction linéaire du logarithme de la concentration brute de la solution en corps dissous ce qui conduit, admettant la formule de Gibbs, au résultat :

Tant qu'on parcourt la courbe d'isovoltage sur une portion de pente constante on peut dire que la couche de passage mercure/solution est caractérisée par une concentration totale U constante, composée en ions-g. libres ou combinés de l'électrolyte dissous (et même probablement par deux concentrations respectivement constantes, ces

concentrations étant toujours comptées en ions libres ou combinés, de l'anion et du cation de l'électrolyte dissous) bien que la concentration de la solution soit variable.

On peut donc admettre que la couche superficielle, l'épiphase, est la même pour des solutions de concentrations différentes.

La formule (1) précédente permet le calcul de cette concentration totale U . Voir tableau II.

1) Le long du palier horizontal l'épiphase ne contient pratiquement pas d'ions de l'acide sulfurique, c'est le cas pour les teneurs en acide inférieures à l'abscisse du point A_1 (ou A'_1). C'est l'épiphase « diluée » d'Adam.

2) Pour les teneurs en acide comprises entre les abscisses des points A_1 (ou A'_1) et A_2 (ou A'_2), on évolue alors sur la partie rapidement descendante, l'épiphase est riche en ions de l'acide sulfurique (U_1) c'est l'épiphase « condensée » d'Adam (9).

Au point A_1 (ou A'_1) nous pouvons considérer qu'il y a équilibre, entre les deux épiphases pauvre en ions et riche en ions qui présentent alors la même tension superficielle.

Suivant la valeur de la tension de polarisation, d'ailleurs, le coefficient U , caractéristique de l'épiphase « condensée » change puisque la pente des courbes d'isovoltage varie.

La courbe $U_1(P)$ a l'allure d'une parabole tangente en son sommet à l'axe $U = 0$, ce point de contact correspond à $P = P_m$ c'est-à-dire au maximum électrocapillaire pour lequel, par suite, la concentration superficielle globale en ions est nulle. Les ions de l'acide SO_4H_2 donc la molécule neutre SO_4H_2 ne s'adsorbent pas. Si nous admettons que cette même molécule neutre continue à ne pas s'adsorber quel que soit P nous admettons que le U calculé ne correspond qu'à U_{H^+} ou à $U_{SO_4^{2-}}$ (l'un ou l'autre suivant que l'on est d'un côté ou de l'autre de P_m) et par suite que la charge électrique superficielle par centimètre carré de l'interface est égale à $U \cdot F$ ou $2 U \cdot F$ ($F = 1$ faraday). Cette hypothèse entraînerait que la courbe $U_1(P)$ présente une dissymétrie par rapport à l'axe $P = P_m$, U croissant plus vite avec $(P - P_m)$ si $P > P_m$.

Ce résultat est observé en même temps que le résultat corrélatif $|P - P_m| \cdot d = C^{\text{te}}$ que P soit plus grand ou plus petit que P_m .

3) Pour les teneurs en acide supérieures à l'abscisse de A_2 (ou A'_2) on pourrait dire que l'on a une nouvelle épiphase plus pauvre que la précédente (U_2).

Au point A_2 (ou A'_2) on pourrait dire qu'il y a équilibre entre l'épiphase plus riche et l'épiphase moins riche en ions. Mais on se heurte à une difficulté ; si on prolonge au delà d'un point A_2 (ou A'_2) la courbe de variation de la tension superficielle en fonction de la concentration (ou de son logarithme) la courbe prolongée, qui cor-

respond à un état métastable de la couche superficielle doit être au dessus de la partie réelle ; c'est effectivement ce qui se trouve aux véritables points d'Adam où la couche superficielle est scindée en deux épiphases en équilibre mutuel.

Mais aux pseudo-points d'Adam (A_2 ou A'_2) c'est l'inverse qui se produit et la courbe prolongée au delà du point anguleux se place au-dessous de la partie réelle, ce qui est thermodynamiquement inexplicable.

Supposons en effet que l'on considère en contact avec le mercure une solution de concentration c sous la tension P et soit s la surface de contact ; la tension superficielle est A (état 1) ; ces valeurs correspondent à un point anguleux A_2 .

Faisons passer, à tension électrique constante P_0 la concentration de la solution à $c + dc$ en dissolvant un peu de soluté et faisons passer la surface à $s + ds$, nous définissons un nouvel état d'équilibre (2). Nous pouvons passer de l'état (1) à l'état (2) de deux manières différentes à t constante :

a) Accroissons la concentration en dissolvant un peu de soluté : l'extérieur fournit un travail dT .

Supposons que l'équilibre mercure-solution ait le temps de s'établir la tension superficielle est devenue $A < A_0$.

Accroissons la surface de ds , l'extérieur fournit le travail $A \cdot ds$ et en tout l'extérieur a fourni pour un ensemble de transformations réversibles : $dT + A \cdot ds = dT_1$.

b) Opérons d'une autre manière :

Accroissons la concentration en dissolvant un peu de soluté : l'extérieur fournit dT , mais supposons que nous ayons empêché l'équilibre de s'établir entre le mercure et la solution, c'est-à-dire que par métastabilité la tension superficielle soit devenue $A' < A < A_0$ (puisque la courbe d'isovoltage prolongée au delà du point anguleux est au-dessous de la courbe observée, quand c croît). Accroissons la surface s de ds , l'extérieur fournit le travail $A' ds$, faisons cesser la métastabilité (ce qui ne nécessite aucun travail), ce passage est un passage irréversible ; en tout l'extérieur a fourni (pour un ensemble de transformations partiellement irréversibles) :

$$dT + A' ds = dT_2$$

or :

$$A' < A \quad \text{donc} \quad dT_2 < dT_1$$

l'extérieur aurait fourni un travail moindre dans le cas de la transformation irréversible, ce qui est impossible.

Ce résultat théorique se concilie donc mal avec l'existence d'un équilibre au point A_2 entre les deux épiphases (A_2 ou A'_2 seront appelés pseudo-points d'Adam).

4) Le passage brusque, quand la dilution varie, d'une épiphase à une autre est à rapprocher de la séparation de telle ou telle phase solide à partir d'une solution. Par exemple à partir d'une solution saline aqueuse il se sépare (quand à pression constante on atteint une certaine température) une phase solide formée, par exemple, par un sel présentant un certain degré d'hydratation, et ceci tant que la concentration varie dans un certain domaine. Quand on change de domaine il se sépare une autre phase solide (correspondant par exemple à un autre degré d'hydratation).

Corrélativement la courbe de solubilité présente un point anguleux ou point de transition. En ce point il y a équilibre possible entre la solution et les deux phases solides précitées.

De même ici dans tel domaine de concentration, à polarisation constante, il s'adsorbe telle épiphase, dans tel autre domaine telle autre épiphase. Les ions adsorbés dans chacun des deux cas pourraient différer par exemple par leur degré d'hydratation (comme les sels solides du cas précédent). Corrélativement la courbe tensiométrique présente un point anguleux ou point d'Adam (qui joue le rôle du point de transition du cas précédent). En ce point il y a équilibre entre les deux épiphases et les deux phases en présence (mercure-solution).

8. Généralisation des résultats. — I. EXTENSION AU CAS DE L'ACIDE NITRIQUE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE. — A. Les figures 4 et 5 montrent que les mêmes résultats sont obtenus pour NO_3H et ClH avec un *déplacement des domaines*. Le tableau II permet la comparaison entre les valeurs de U (que ce soit U_1 et U_2) pour une même tension de polarisation.

TABLEAU II

Valeurs comparées de U en 10^{-10} ions-g./cm².

P volts	0	0,2	0,4	0,7	1	1,2	1,5	1,8	2
$\text{SO}_4\text{H}_2\text{U}_1$. .	18	14	7	x	0	x	15	30	37
NO_3HU_1 . .	12	10	4,1	x	0	2,4	7	10	16
ClHU_1 . .	5,8	2,9	x	0	2	4	12	15	19
$\text{SO}_4\text{H}_2\text{U}_2$. .	1,8	0,6	0,2	x	0	x	2,1	3	7
NO_3HU_2 . .	4	2,6	2,3	x	0	1	2,4	3	3,5
ClHU_2 . .	1,1	0,74	x	0	0,74	1,8	4,3	5,2	6

Remarque 1. — Le lieu des points (α_1 et α'_1) se confond dans tous les cas avec la courbe électrocapillaire de l'eau pure. Les lieux des

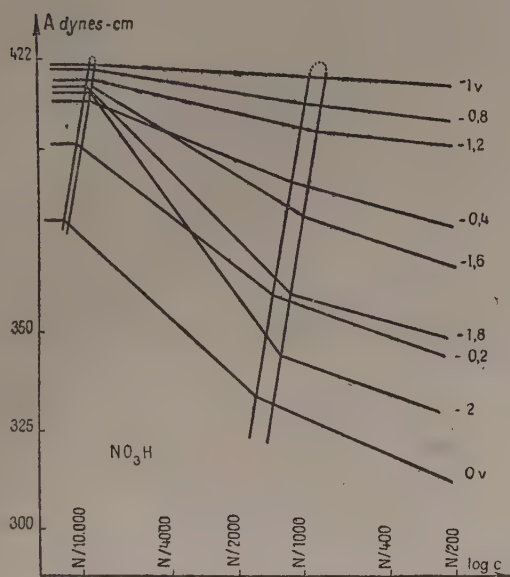


Fig. 4.

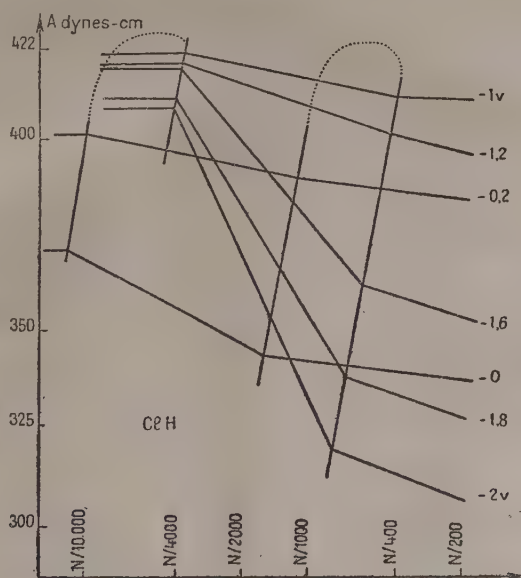


Fig. 5.

points (α_2 et α'_2) sont trois courbes en cloche voisines bien que leurs maximums soient atteints pour des valeurs différentes de P (pour ClH $P_m = 0,7$ V. au lieu de 1 V. pour NO_3H et SO_4H_2).

Remarque 2. — La valence des ions étant la même dans le cas des acides NO_3H et ClH la dissymétrie signalée pour SO_4H_2 sur la courbe $U(P)$ (§ 7, 2) ne doit pas s'observer, ce qui est vérifié.

II. EXTENSION AU CAS DU CHLORURE DE SODIUM. — Il faut différencier les deux cas : $P > P_m = 0,55$ V. et $P < P_m$.

1) Si $P > P_m$. On trouve sans difficulté le point d'Adam A'_1 et le pseudo-point d'Adam A'_2 bien que les deux droites inclinées raccordées aient des pentes plus voisines que dans le cas précédent.

Exemple : $P = 1,6$ V. :

pour ClH les pentes sont 0, 64, 24
pour ClNa les pentes sont 0, 26, 20

d'autre part le domaine central est plus étendu.

2) Si $P < P_m$. On trouve encore un palier initial, puis, raccordée en un point B_1 une droite de faible pente, mais au degré d'exactitude avec lequel les valeurs de la tension superficielle sont définies, dès que la dilution est assez forte le point anguleux ne se place pas avec précision ; on hésite entre deux possibilités. La droite étant assez bien déterminée seulement pour les solutions concentrées ou bien, première hypothèse, le point d'intersection du palier horizontal avec la droite extrapolée est un point d'Adam A_1 (le point d'Adam A_2 n'existant pas) ou bien, deuxième hypothèse, B_1 n'a pas de sens physique, l'extrapolation n'est pas justifiable, les points A existent mais aucun d'eux n'est localisable, en particulier la pente de la portion A_1A_2 n'est pas déterminable avec exactitude.

Cette difficulté est à rapprocher de celle rencontrée dans le cas des acides au voisinage de P_m ; ici en effet comme P_m est petit ($-0,55$ V.) dès les premières mesures où $P < P_m$ on est très près de cette valeur P_m . Pour $P = 0$ la présence des deux points anguleux se fait sentir (sans qu'on puisse toutefois les placer avec certitude) car $P = 0$ est la valeur la plus éloignée de P_m . Ce résultat obtenu pour $P = 0$ et ceux obtenus pour $P > P_m$ plaident en faveur de l'existence des deux points A_1 et A_2 (voir au § 18 comment cette affirmation trouvera confirmation). Nous allons trouver un autre argument.

3) Comme précédemment nous avons tracé le réseau des courbes de Gouy. *Le maximum n'est pas le même pour toutes les concentrations* (on ne trouve pas de droite horizontale sur le réseau d'isovoltage). Si on trace sur ce réseau de Gouy la courbe donnant la tension superficielle aux points anguleux (fig. 7, 2) en fonction de la tension P on retrouve la courbe électrocapillaire de l'eau pure (lieu

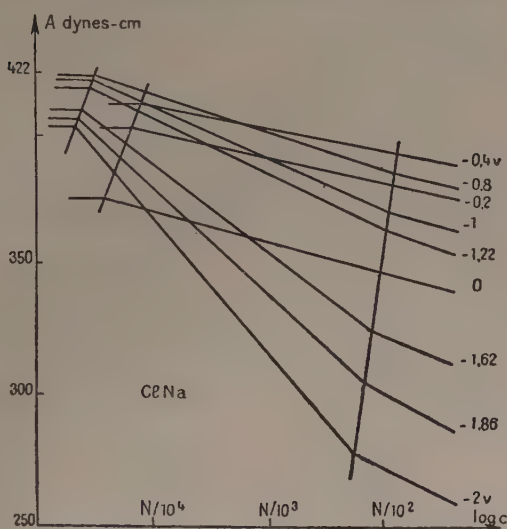


Fig. 6.

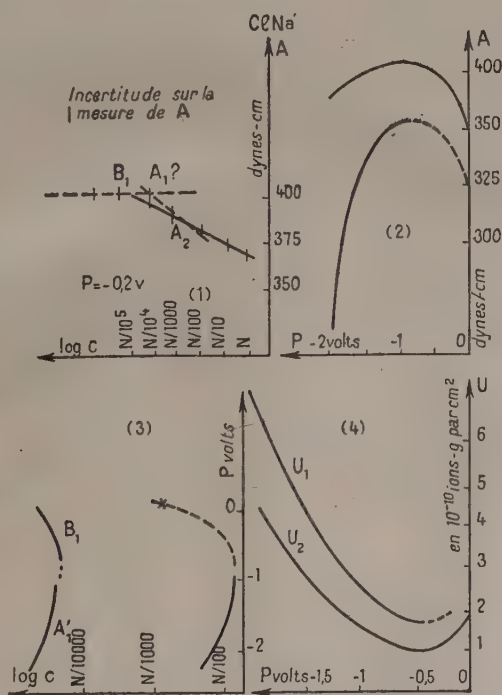


Fig. 7.

des points α_1 et α'_1) en faisant correspondre α_1 à B_1 (même si B_1 n'a pas de sens physique α_1 sera sur la courbe électrocapillaire de l'eau pure et l'étude effectuée ne donne aucun renseignement). Le lieu des points α_2 , α'_2 est une courbe d'allure parabolique qui ne touche pas la courbe précédente comme dans le cas des acides, la branche de courbe, qui serait le lieu des points α_2 n'a pas été déterminée, les points A_2 n'étant pas déterminés avec exactitude (sur la fig. 7, 2 cette partie est en trait discontinu).

4) Comme pour les acides nous avons déterminé par application de la formule (1) (§ 5) les excès superficiels U_1 et U_2 en fonction de P . Nous obtenons deux courbes intéressantes : la courbe $U_1 = f(P)$ (fig. 7, 4) pour les parties rapidement descendantes des courbes d'isovoltage, bien déterminée pour $P > P_m$; ainsi que la courbe $U_2 = f(P)$ pour les parties faiblement descendantes dans le même domaine.

Pour $P < P_m$ la courbe $U = f(P)$ déduite des pentes des droites d'isovoltage se raccorde à la courbe $U_2 = f(P)$ au point $P = P_m$, et non pas à $U_1 = f(P)$. Donc le doute est levé et le choix peut être fait entre les deux hypothèses émises au paragraphe 2 précédent. Le point BI n'a pas de sens physique, d'où le résultat :

Les points A_1 et A_2 existent même pour $P < P_m$ mais on ne peut les localiser avec exactitude par la méthode utilisée, aussi l'excès U_1 n'est pas calculable pour $P < P_m$ (courbe en trait discontinu sur la figure 7, 4).

La figure 7, 3 indique la courbe de la tension de polarisation aux points anguleux en fonction de $\log c$.

Les parties correspondant aux points B_1 et A'_1 ne se raccordent pas exactement (parce que justement B_1 n'est pas le point vrai d'Adam A_1). La partie correspondant aux points A'_2 s'arrête au point $P = P_m$ puisque les points A_2 ne sont pas déterminés (sauf pour $P = 0$).

Remarque. — Ici pour P_m la pente de la droite d'isovoltage n'est pas pratiquement nulle, donc lorsque ce qui s'adsorbe est ClNa neutre (ou plus exactement des ions Na^+ et Cl^- en quantités équivalentes) U n'est pas nul. Il en résulte qu'ici nous ne pouvons plus dire que U calculé correspond uniquement à U_1 ou U_2 (selon que l'on se trouve d'un côté ou de l'autre de P_m) mais à la somme des deux.

DEUXIÈME PARTIE

MÉTHODES ÉLECTRIQUES D'ÉTUDE DES SINGULARITÉS
DE LA SURFACE DE CONTACT MERCURE-ÉLECTROLYTE

9. Discussion théorique. — Evoluons sur une courbe de Gouy : nous pouvons rencontrer deux points anguleux α_1 et α'_1 , ou α_2 et α'_2 (fig. 3b et d). Sur une portion comme $y'\alpha'_2$ la surface de contact mercure-solution est formée par une épiphase II (caractérisée par l'excès superficiel U_2 d'ailleurs fonction de la polarisation P). Pour la tension de polarisation P_2 l'épiphase change de nature (devient « condensé ») et on passe à une épiphase I (caractérisée par l'excès superficiel U_1 qui sera fonction continue de la polarisation).

Ce changement brusque de la nature de l'épiphase entraîne le changement brusque du taux de variation de la tension superficielle avec P : en α'_2 comme en tout point anguleux α on a deux tangentes. D'après la théorie de Lippmann (1) ce taux de variation représente la densité de charge à la surface de contact mercure électrolyte. Cette théorie de Lippmann et Helmholtz (27) indique que la charge électrique totale de la surface de contact est nulle et provient par parties égales d'une part du mercure et d'autre part de la solution. C'est la valeur absolue de ces deux parties égales qui, rapportée à l'unité de surface de contact, donne la densité de charge électrique d . Cette densité s'annule quand la différence de potentiel est égale à P_m . Quand d s'annule la différence de potentiel mercure-solution ne s'annule pas nécessairement : il n'en serait ainsi que si les épaisseurs de chacune des deux couches d'Helmoltz étaient négligeables devant leur distance (11).

On a donc :

$$d = \frac{dA}{dP}. \quad (2)$$

Il est donc manifeste qu'à toute anomalie sur la courbe de Gouy signalée dans la première partie devrait correspondre une anomalie sur la courbe de variation de d avec P .

On est donc amené à mesurer d .

10. Mesure de la densité électrique superficielle. — Le montage est celui de la figure 8.

L'électrode à goutte se comporte comme un générateur. Quand la surface de la goutte s'accroît des charges positives sont empruntées

au mercure, des charges négatives à la solution et l'interface se charge comme un condensateur (chaque centimètre carré prenant la charge d correspondant à la valeur de la tension superficielle correspondant à la polarisation imposée). La goutte tombe entraînant l'ensemble des charges $\pm$. Au contact de l'électrode fixe les charges positives sont restituées à ce mercure et les charges négatives à la solution. Les charges positives circulent dans le circuit électrique et vont charger une armature du condensateur C dont l'autre armature prend la charge négative libérée au mercure capillaire par l'arrachement des charges superficielles positives à lui empruntées. L'électromètre E (une paire de quadrants au sol comme le mercure capillaire a , l'aiguille à $+ 36$ V., l'autre paire de quadrants à l'électrode b) indique

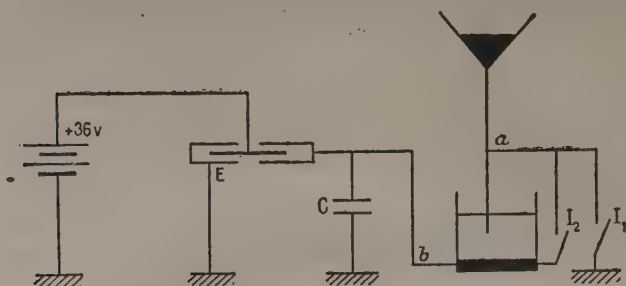


Fig. 8.

la d. d. p. aux bornes du condensateur C ($10 \mu\text{F}$). Cette capacité étant grande la charge est assez lente pour qu'on puisse suivre l'élongation du spot de l'électromètre avec le temps.

L'élongation d'équilibre est inférieure à celle qui correspond au maximum électrocapillaire que l'on devrait théoriquement atteindre. En effet si les seules charges transportées étaient celles entraînées mécaniquement par les gouttes suivant la théorie précédente l'équilibre électrique serait atteint lorsque, par suite de la polarisation progressive du mercure capillaire, la densité de charge des gouttes alors formées serait nulle (au maximum $d = \frac{dA}{dP} = 0$).

La courbe de charge (fig. 9) tend asymptotiquement vers la droite $P = P_{\infty}$ (cette asymptote correspond au cas où si l'on réunissait les deux mercures par un fil conducteur siège d'une f. e. m. opposée à P_{∞} aucun courant ne passerait. Ce qui a été vérifié, voir § 11).

Par exemple : SO_4H_2 N/1 500, $P_{\infty} = 0,212$ V. au lieu de $P_m = 1$ V.

L'hypothèse faite est erronée, la courbe expérimentale est au-dessous de la courbe théorique.

S'il y avait coïncidence on aurait : q étant la charge d'une goutte supposée constante pendant le court intervalle de temps dt pendant lequel il tombe dn gouttes :

$$C \cdot dP = q \cdot dn$$

et graphiquement :

$$q = C \frac{ab}{bc}$$

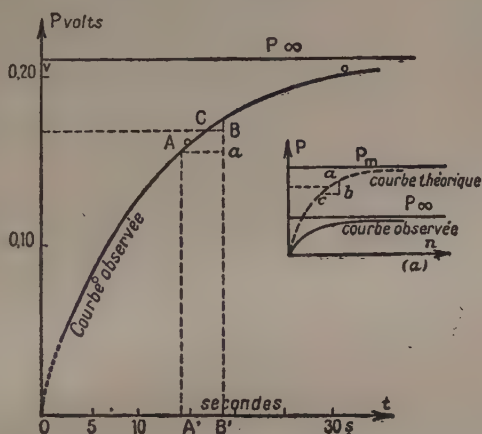


Fig. 9.

qui donnerait la charge d'une goutte pour la polarisation P au voisinage du point courant a et la densité d , la surface de la goutte supposée sphérique étant appréciable. Le calcul donne :



TABLEAU III

P	0,10 V.	0,15	0,18	0,20	0,212
dP/dn en volts/seconde	0,080	0,056	0,034	0,15	0
d U. E. S. par cm^2	48 000	30 000	19 000	8 500	0
dA/dP calculé sur courbe de Gouy.	60 000	50 000	36 600	30 000	29 000

La densité est trouvée bien trop faible et tend trop vite vers 0.

Les charges calculées par la formule de Lippmann correspondent à la quantité d'électricité $dQ = \left(\frac{\partial q}{\partial s}\right) dS$ qui, à composition constante de la solution et à différence de potentiel constante entre les deux mercures, est réversiblement empruntée (ou restituée) à la phase mercure quand la surface de contact S croît (ou décroît). Pendant la formation de la goutte une certaine quantité d'électricité doit donc être empruntée (ou restituée) au mercure qui ne serait pas restituée (ou empruntée) à ce mercure si l'on faisait (au capillaire) résorber cette même goutte ; ceci met en évidence l'irréversibilité du phénomène.

La surface de contact mercure-solution ne fonctionne donc pas parfaitement comme une paroi imperméable à toute particule électrisée provenant soit du mercure, soit de la solution.

Le phénomène étudié est donc partiellement réversible et partiellement irréversible. L'établissement de la formule de Lippmann suppose qu'on peut lui appliquer les règles de la thermodynamique comme s'il était entièrement réversible (comme on le fait dans l'étude de l'effet Thomson ou des piles de concentration). On peut considérer que, comme dans tous ces cas analogues, la formule trouvée est exacte.

Dans sa partie irréversible le phénomène consisterait en un passage irréversible de particules électrisées à travers la couche de passage mercure-électrolyte, aussi bien pendant la formation de la goutte que pendant sa chute. Ce passage pourrait se faire dans les deux sens, du mercure vers la solution (restes positifs de mercure ou électrons), ou de la solution vers le mercure (ions SO_4^{--} ou H^+ provenant de l'acide, ou OH^- provenant de l'eau). Les H^+ passés dans le mercure donnant avec ses électrons l'atome H (retenu sous forme H occlus ou dissous), OH^- donnant avec les restes positifs du mercure, du sulfate, de l'hydrate ou de l'oxyde ou leurs produits de décomposition.

Cette perte de charges, par « fuite » du condensateur équivalent, expliquerait une charge insuffisante du condensateur C dont l'accroissement de charge avec le temps résulterait seulement de la charge « résiduelle ».

Posons que la « fuite » est proportionnelle à la polarisation P donc, dans dt seconde, égale à $K.P.dt$.

On aurait pour l'accroissement de la charge du condensateur dans ce petit intervalle de temps :

$$C.dp = n.q.dt - K.P.dt$$

n = nombre de gouttes par seconde.

Graphiquement (fig. 9) on aurait :

$$q = \frac{K.BB'.A'B' + C.ab}{n.A'B'}$$

Si l'hypothèse faite est suffisante nous devons vérifier que l'expression :

$$K = \frac{n \cdot q \cdot A'B' - CaB}{A'B' \cdot BB'}$$

reste constante quand P varie, q étant donnée par la formule de Lippmann.

On trouve avec les valeurs au tableau IV :

TABLEAU IV

P volts	0,10	0,15	0,18	0,200	0,212
K c. g. s. . .	$1,8 \cdot 10^6$	$1,65 \cdot 10^6$	$1,35 \cdot 10^6$	$1,6 \cdot 10^6$	$2,1 \cdot 10^6$

K n'est pas constant à 15 p. 100 près environ.

Nous ne pouvons pas par conséquent calculer avec assez de précision le terme de fuite à l'aide de l'hypothèse que nous avons faite. Nous obtenons l'ordre de grandeur de d , mais nous ne pouvons mettre en évidence une variation brusque de d en un point anguleux, la discontinuité étant inférieure à l'erreur avec laquelle nous calculons d .

En effet soit la solution $SO_4H_2C = N/1500$ qui présente un point d'Adam pour $P_a = 0,3$ V. La droite $\log c = C^{te}$ coupe le réseau des droites d'isovoltage : la courbe $P = P_a - dP$ est coupée en B_1 . La densité de charge superficielle pour la tension $P_a - dP/2$ est sensiblement $d_1 = AB_1/dP = dA/dP$.

Si dP est petit cette expression donne une valeur assez approchée de d pour la tension P_a mais pour l'épiphase avant le point anguleux.

La même droite $\log c = C^{te}$ coupe la courbe d'isovoltage $P = P_a + dP$ en B_2 et on peut dire que $d_2 = AB_2/dP$ représente la densité de charge pour la valeur P_a mais pour l'épiphase après le point anguleux.

Les pentes des *deux tangentes* en un point anguleux sur la courbe de Gouy ne sont en effet pas déterminables graphiquement avec précision d'où l'artifice précédent.

Dans le cas considéré le saut de densité est :

$$\Delta d = 3000 \text{ U. E. S.}$$

La valeur moyenne de d étant de 30 000 U. E. S. la variation brusque à déceler est 10 0/0 de la quantité mesurée ; avec une mesure à 15 0/0 la variation est indécélable.

Malgré ce résultat négatif nous avons développé les résultats pré-

cédents parce qu'il est intéressant de voir comment l'hypothèse faite conduit, malgré tout, à l'ordre de grandeur de la valeur de d .

Remarque. — D'après la théorie précédente la densité superficielle est liée à la pente de la courbe $P = f(n)$: il serait donc intéressant, même si la relation entre d et cette pente n'est pas établie explicitement, de voir si ces courbes présentent des points anguleux. La théorie de Lippmann et le résultat précédemment rappelé étant exact on devrait, si les conclusions de la première partie le sont aussi, trouver les

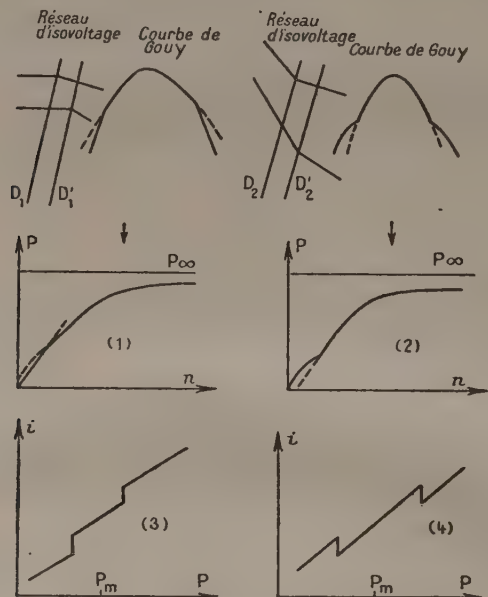


Fig. 10.

deux types de courbes de la figure 10 courbe (1) lorsque P s'éloignant de P_m on franchit la courbe $(D_1D'_1)$ et la courbe (2) lorsque P s'éloignant de P_m on franchit la courbe $(D_2D'_2)$.

En fait ces courbes $P = f(n)$ sont déterminées avec trop peu de précision pour que ce résultat ait pu *effectivement* être vérifié.

Le montage précité n'est convenable que pour faire une étude pour $P < P_\infty$. Dans les autres cas il faudrait modifier le montage. Cette recherche nous a conduit à la méthode électrométrique.

11. Méthode électrométrique. — La solution est placée dans un vase A (fig. 11) au fond duquel se trouve le mercure de la large électrode.

La section du vase est suffisante pour qu'on puisse y loger une *électrode collectrice* B formée par un tube à essai auquel on a soudé un petit tube formant siphon pour en permettre la vidange. B contient un peu de mercure et un fil de platine établit le contact électrique avec une paire de quadrants de l'électromètre E.

La déviation de l'aiguille de E renseigne sur le potentiel de B. Nous appellerons E_h l'indication de l'électromètre quand les gouttes coulent hors de B et E_c quand B les recueille. On intercale le galvanomètre G qui donne l'intensité du courant. Les résultats sont reproductibles si on opère avec le même capillaire, une vitesse de chute des gouttes constante, un niveau fixe du mercure dans les deux électrodes.

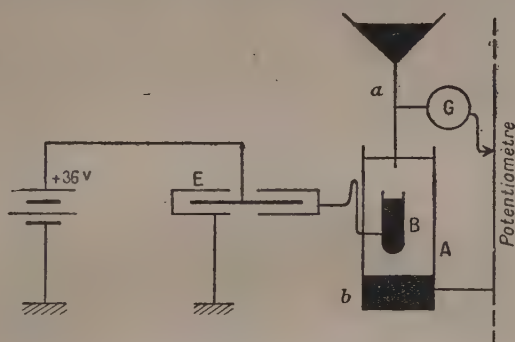


Fig. 11.

Si on arrête l'écoulement l'électromètre indique $E_a = P$ volts. P étant la tension imposée car le courant est très faible $I = 0$. La courbe $E_a(P)$ est la droite de pente $+1$ (fig. 12).

Si le mercure coule hors de B l'électromètre indique $E_h < P$.

Si le mercure coule dans B :

Si $P = 0$ le spot dévie (à droite par exemple) et G donne I (dans le sens mercure b vers mercure capillaire a ; convention $I < 0$).

Accroissons P : le spot dévie toujours à droite mais un peu moins ; $|I|$ diminue ($I < 0$). Dans ces conditions d'une expérience (où le mercure coule dans B) à l'autre (où il coule hors de B) le déplacement est à gauche. Dans ces conditions où P est petit, l'électromètre indique $E_c > P$.

Accroissons P : alors d'une expérience (où le mercure coule hors de B) à l'autre (où il coule dans B) le déplacement du spot est à gauche, c'est l'inverse du cas précédent et : $E_c < P$. Simultanément I est devenu positif et croissant avec P .

On peut déterminer P_0 tel que d'une expérience à l'autre le spot ne

dévie pas, l'électromètre indique $E_0 = P_0$ et $I = 0$. Cette valeur est la valeur P_∞ de l'expérience du § 10.

La figure donne les courbes $I(P)$ et $E(P)$ (que j'appellerai courbe polarographique et courbe électrométrique). Ce sont deux droites (sensiblement) raccordées pour $P = P_0$ valeur pour laquelle il y a fort changement de pente.

Ces résultats mettent en relief la variation corrélative de I et de P .

Remarque. — La méthode qui consiste à étudier $I(P)$ ou méthode polarographique a été décrite par Heyrovsky. Nous ne la connaissons pas au moment où ces expériences ont été faites, il est vrai qu'à cette date très peu de mémoires avaient paru en France sur cette question. Nous ne relaterons évidemment que le point de vue particulier auquel nous nous sommes placé.

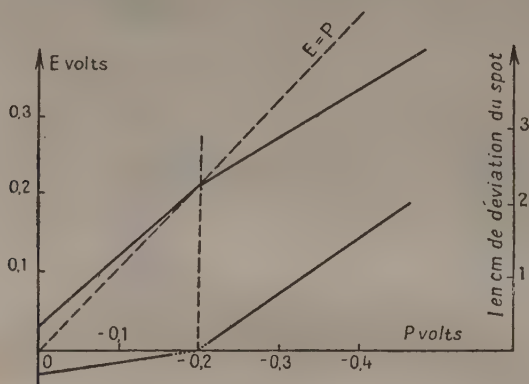


Fig. 12.

12. Corrélation des variables I et E . — I est fonction linéaire de P (supposons $P > P_0$), de même E_c , donc I varie linéairement avec E_c .

Relions I et $P - E_c$ on a par exemple :



TABEAU V

$(P - E_c)$ volts . . .	0,08	0,12	0,14	0,17	0,24
$10^5 I$ ampere . . .	2,1	3,3	3,5	4,8	6,3
$\rho = \frac{P - E_c}{I}$ ohms . .	3 800	3 640	3 900	3 350	3 800

Ce qui donne :

$$P - E_c = \rho I.$$

P, homogène à une résistance, sera exprimée en ohms :

$$\rho = 3\,700 \pm 120 \text{ ohms.}$$

Pour la solution plus diluée :



TABLEAU VI

P — E _c volts	0,051	0,10	0,15	0,20	0,25
10 ⁵ I ampère	1,14	2,7	4,0	5,3	6,7
ρ ohms.	3 600	3 700	3 750	3 780	3 730
ρ = 3 700 ± 70 ohms.					

Donc ρ ne varie pratiquement pas avec la concentration : il ne semble donc pas que l'on puisse assimiler ρ à la résistance due à l'électrolyte entre l'électrode fixe et l'électrode collectrice B car alors ρ varierait sensiblement en raison inverse de la concentration.

La résistance ohmique intervient peu. Ce qui doit intervenir c'est la plus ou moins parfaite réalisation de la paroi imperméable aux particules électrisées. On pourra interpréter ainsi le résultat :

L'électrode B acquiert un potentiel E_c constant, d'autre part elle reçoit I coulombs par seconde apportés par les gouttes, donc elle en perd juste autant par fuite ; or la différence de potentiel entre l'électrode B et le large mercure non polarisé est (P — E_c), il suffit d'admettre que la fuite est proportionnelle au degré de polarisation de B, donc à P — E_c et on a bien : ρI = P — E_c.

En revenant au cas étudié à la fin du paragraphe précédent on aurait une relation analogue en ce qui concerne la fuite, non plus de l'électrode collectrice, mais de la goutte pendant sa formation et sa chute ; alors la polarisation de la goutte étant P, la fuite serait KP avec $\frac{I}{K} = \rho'$.

ρ' serait différent de ρ puisque la surface de la goutte est inférieure à celle de B, donc ρ' doit être supérieur à 4 000 ohms. On aurait :

$$\frac{\rho'}{\rho} = \frac{\text{surface de B}}{\text{surface moyenne des gouttes}}.$$

Dans nos expériences ce rapport était voisin de 50 ; or on a trouvé $K = 1,7 \cdot 10^6$ c. g. s. u. e. s. ou encore avec le changement d'unités :

$$\rho' = \frac{I}{K} = 180\,000 \text{ ohms}$$

qui diffère bien peu de :

$$50\rho = 50 \times 3\,760 = 188\,000 \text{ ohms.}$$

En résumé on voit que l'étude électrométrique (courbe E(P)) et l'étude polarographique (courbe I(P)) sont interchangeables. Les sensibilités des deux méthodes sont comparables. L'étude des deux grandeurs I et E renseigne sur les termes de fuite, leur étude simultanée en permettrait même une quantification.

13. Intérêt de la méthode électrométrique. — Justifions alors pourquoi la mesure de E permet de déceler un changement brusque de l'interface mercure-solution.

Admettons pour le moment comme valables les conclusions de la première partie. Quand, évoluant sur une courbe de Gouy, on rencontrera un point anguleux α on changera d'épiphase, soit que la nature des particules adsorbées ait changé brusquement ou leur concentration superficielle (par exemple parce que le degré d'hydratation des ions aura changé (§ 7) ou, ce qui en découle et que nous avons vu, parce que la capacité superficielle du condensateur équivalent aura varié (c'est-à-dire aussi d).

Alors le coefficient de fuite changera et par suite la *courbe électrométrique devra présenter un saut brusque*.

Réciproquement tout saut sur une courbe électrométrique sera signe d'un changement d'épiphase.

14. Intérêt de la méthode polarographique. — Si I était uniquement le courant de transport mécanique (nous le désignerons par i) on aurait :

$$i = nsd$$

(n = nombre de gouttes, de surface moyenne s , tombant par seconde).

Si les conclusions de la première partie sont valables on devrait trouver la courbe (3) de la figure 10 quand P s'éloignant de P_m on franchit la courbe ($D_1D'_1$) ou la courbe (4) quand on franchit la courbe ($D_2D'_2$).

Mais le courant est somme algébrique de deux autres : l'un i dû au transport mécanique des charges, l'autre i' courant ohmique. La surface mercure-solution se comporte comme un condensateur imparfait (ou shunté), il y a un courant de charge de ce condensateur (i) et le

courant ohmique (remarquer que ce courant i' est dû à des particules électrisées traversant la surface de contact mais participant au transport du courant total et non pas à une fuite de charges perdues).

Si par un mécanisme quelconque, la nature de l'épiphase restant constante venait à varier brusquement on aurait :

$$\Delta I = \Delta i = k \cdot \Delta \left(\frac{\delta A}{\delta P} \right)_c$$

Si en même temps que d la nature de l'épiphase varie brusquement :

$$\Delta I = \Delta i + \Delta i' \neq k \cdot \Delta \left(\frac{\delta A}{\delta P} \right)_c$$

mais *dans tous les cas* un changement brusque dans l'épiphase amènera une variation brusque de l'intensité totale (la seule que l'on mesure).

Réciproquement tout saut sur une courbe polarographique sera l'indice d'un changement d'épiphase.

Remarque. — Ce changement d'épiphase peut amener un saut de courant (ou de E) non seulement par un changement brusque de la perméabilité de l'interface aux ions mais par une variation brusque de la force contre-électromotrice du générateur équivalent au condensateur formé par l'interface. Nous grouperons ces deux cas en disant qu'il y aura *variation d'une résistance du contact* mercure-solution.

15. Conclusion de la seconde partie. — La mesure de la densité superficielle de charge qui théoriquement devrait fournir les renseignements sur les changements brusques d'épiphase s'est révélée comme *pratiquement* inutilisable.

Par contre la mesure du potentiel d'une électrode auxiliaire collectrice des gouttes, susceptible de mesure précise, doit permettre cette recherche.

Elle est en liaison très étroite avec la méthode polarographique de Heyrovsky.

Celle-ci étant malgré tout plus simple (électrode auxiliaire inutile) c'est celle que nous allons utiliser modifiant d'ailleurs nettement le mode opératoire habituellement utilisé par cet auteur.

TROISIÈME PARTIE

ÉTUDE POLAROMÉTRIQUE

Au lieu d'étudier les courbes de variation de l'intensité I avec la tension de polarisation P (à $c = C^{\text{te}}$), comme dans la méthode polarographique habituelle (13), nous étudierons les courbes d'isovoltage de variation de l'intensité en fonction du logarithme de la concentration. La corrélation entre les courbes tensiométriques ($A = f(\log c)$) et ces courbes *polarométriques* ($I = \varphi(\log c)$) sera immédiate.

16. Résultats relatifs à SO_4H_2 . — 1° *Forme générale de la courbe.* — La courbe polarométrique d'isovoltage se compose de trois portions de droites (fig. 13). On passe d'une portion de droite à une

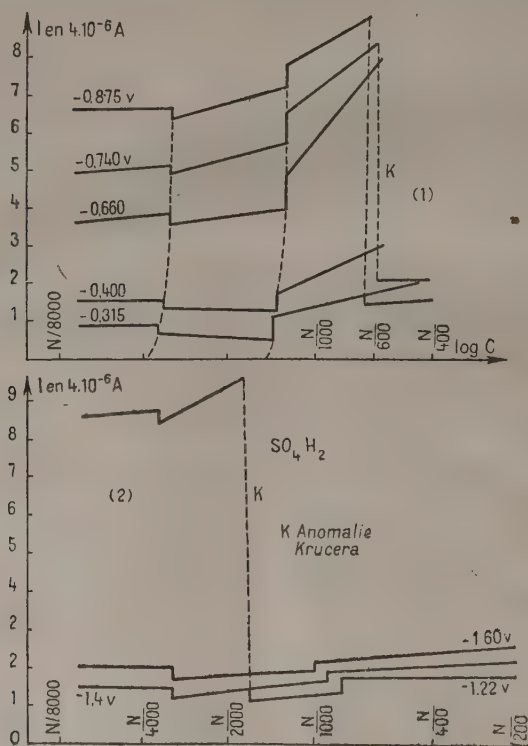


Fig. 13.

autre par une discontinuité brusque (un ressaut ou une chute), et non pas par un point anguleux.

Pour la même valeur de la tension de polarisation le saut sur la courbe polarométrique se produit pour la même valeur de la concentration qui donnait le point anguleux sur la courbe tensiométrique.

2° Réseau des courbes polarométriques. — Le tableau VII résume les résultats précisant l'ordre de grandeur de I.

TABLEAU VII

I en 10^{-7} ampère.

$\begin{array}{c} \text{C} \\ \text{P volts} \end{array}$	$\frac{\text{N}}{400}$	$\frac{\text{N}}{600}$	$\frac{\text{N}}{1\ 000}$	$\frac{\text{N}}{1\ 500}$	$\frac{\text{N}}{2\ 000}$	$\frac{\text{N}}{3\ 000}$	$\frac{\text{N}}{4\ 000}$	$\frac{\text{N}}{8\ 000}$
0,175	0	0	0	— 2	0	0	+ 4	+ 10
0,315	76	68	66	24	26	32	36	44
0,400	144	116	88	54	56	62	64	61
0,66	32	312	224	16	150	146	154	152
0,74	80	80	280	220	212	204	204	202
0,875	66	64	328	288	272	256	28	256
1,220	108	106	96	92	402	388	390	390
1,400	118	116	104	100	96	92	104	104
1,600	128	128	128	117	114	112	120	120

17. Difficultés au voisinage de P_m . — Ici encore il se produit une difficulté pour 0,7 V. $< P < 1,4$ V. comme on l'a signalé dans l'étude tensiométrique.

Mais alors que dans cet intervalle de polarisation, autour de P_m , les mesures de tensions superficielles étaient entachées d'une forte erreur et que les courbes tensiométriques restaient mal déterminées, les courbes polarométriques restent faciles à construire.

La singularité qui se produit est qu'on peut observer *non plus trois* portions de droites (avec deux ressauts) *mais quatre* portions de droites (avec trois ressauts).

Ce ressaut supplémentaire noté K sur les graphiques est extrêmement fort, par exemple 10 à 20 fois supérieur aux sauts de courant qui correspondent aux points anguleux étudiés.

Il apparaît pour des concentrations d'autant plus faibles que la tension de polarisation est plus forte. Par exemple on l'observe pour $c = \text{N}/600$ avec $P = 0,74$ V. ; pour $c = \text{N}/1\ 500$ avec $P = 1,22$ V.

Il arrive ainsi que pour tout un groupe de concentrations on observe un courant plus faible pour une polarisation plus forte, ce qui est inattendu.

Pour clarifier la question nous avons construit pour ces solutions les courbes polarographiques $I(P)$ en même temps que les courbes électrométriques $E(P)$.

Nous avons trouvé qu'au delà de la valeur P_0 (§ 12) la variation de E_c est linéaire mais à partir d'une valeur P'_a on observe une *brusque croissance* de E_c (avec montée verticale de la courbe), ensuite le taux de variation de E_c avec P redevient normal. Simultanément le courant I diminue brusquement et il y a une cassure (vers le bas) sur la droite $I(P)$ (fig. 14).

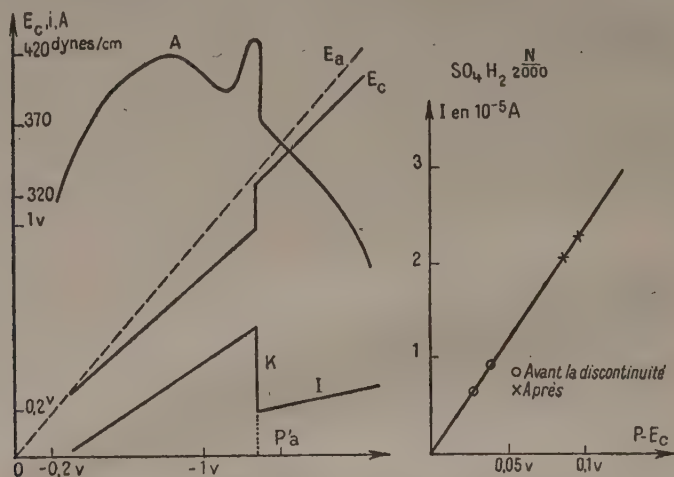


Fig. 14.

Cette anomalie est tellement forte que nous avons pensé qu'elle avait dû être trouvée. Nous l'avons identifiée comme étant l'anomalie de Kucera (4) expliquée par Heyrovsky et Simunek (12) (c'est au cours de cette recherche que nous avons connu la méthode polarographique).

Reprenant les mesures de Gouy, mais par la méthode des gouttes, Kucera a mis en évidence qu'au voisinage du maximum la courbe électrocapillaire s'écartait de la courbe régulière établie par Gouy, par la méthode statique de dénivellation capillaire (utilisée aussi par Lippmann).

L'anomalie est liée au renouvellement de la surface de la cathode mercurielle. L'interprétation sera donnée plus loin (§ 19). Heyrovsky et Simunek ont rattaché à cette anomalie la chute de courant sur la courbe polarographique.

Nous établissons aussi la corrélation avec l'anomalie sur la courbe électrométrique.

La figure 14 donne la correspondance entre 3 courbes construites par nous.

Cette chute de Kucera se produisant pour des tensions P'_a d'autant plus fortes que C est plus faible (elle est liée à la conductivité de la solution (12)) on explique le déplacement du ressaut (K) des courbes polarométriques.

On explique ainsi les difficultés dans l'établissement des courbes tensiométriques dans le domaine de tension voisin de P_m . On conçoit donc qu'une *localisation préalable des anomalies de Kucera ait dû* être faite pour éviter de la confondre avec l'une ou l'autre des singularités recherchées qui, nous le montrerons, ont une cause différente (§ 20).

Remarque. — Du réseau des courbes polarométriques d'isovoltage on peut déduire un réseau de courbes polarographiques I(P). Pour une composition de la solution telle que la droite $c = C^{\text{te}}$ coupe sur le réseau d'isovoltage le lien des discontinuités la courbe polarographique présentera elle aussi un ressaut, d'ailleurs plus difficile à mettre en évidence que sur la courbe polarométrique. C'est pour cela que nous avons construit les courbes d'isovoltage.

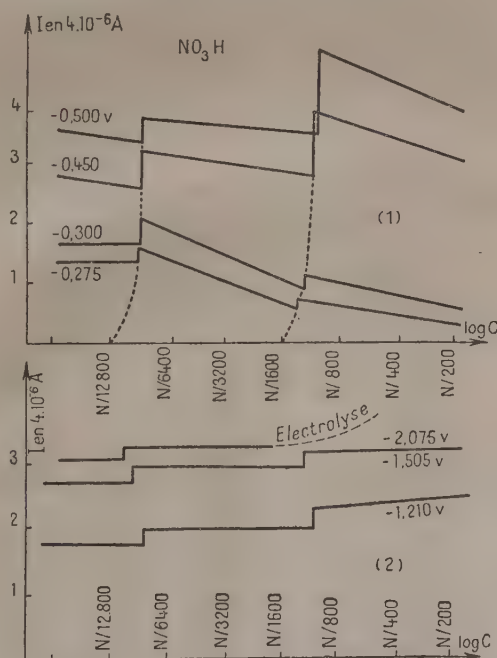


Fig. 15.

18. Extension aux cas de NO_3H , ClH , ClNa . — Les figures 15, 16, 17 résument les résultats, concordants, ici encore, avec ceux de l'étude tensiométrique.

Il est intéressant de signaler que cette étude polarométrique lève le

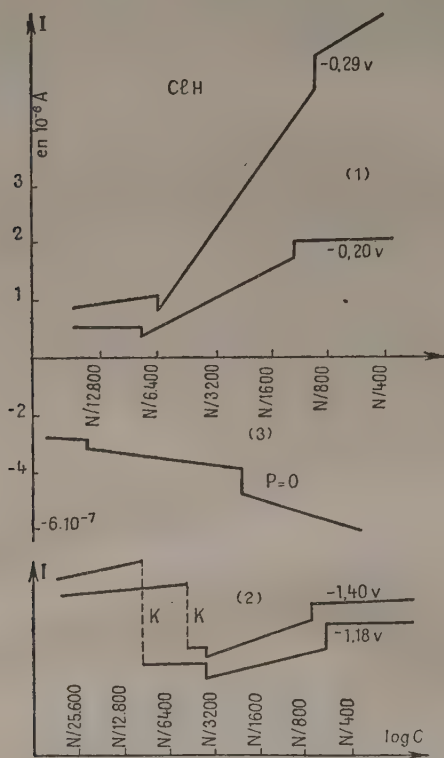


Fig. 16.

doute quant à l'existence des points d'Adam dans le cas du ClNa (pour $P < P_m$).

Les sauts de courant sont très nets pour toutes les valeurs de P et par corrélation, on peut placer, dans les cas douteux, les points anguleux sur les courbes tensiométriques.

Les points A_1 ainsi placés sont décalés à partir des points B_1 (§ 8) vers les fortes concentrations et les points A_2 sont fixés. Les excès superficiels calculés alors à partir des pentes des segments A_1A_2 (excès U_1) varient avec P suivant une courbe qui se raccorde bien à

la courbe $U(P)$ dont on n'avait pu tracer que l'arc correspondant à $P > P_m$.

En résumé *confirmation* par la méthode polarométrique des résultats de la première partie.

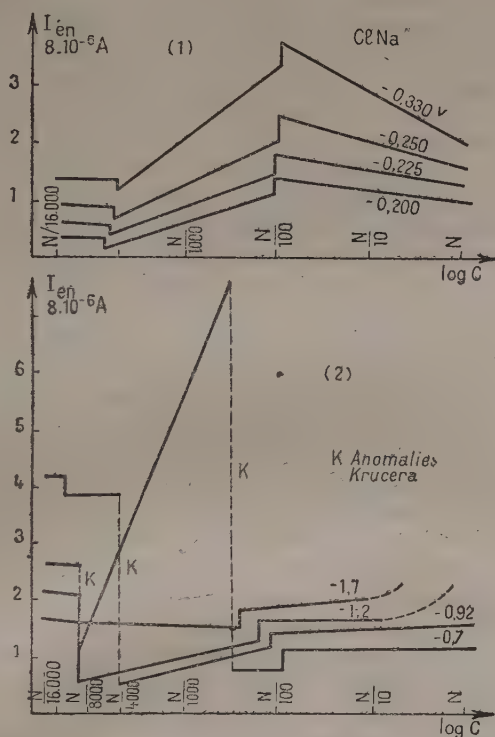


Fig. 17.

19. Nécessité d'expériences nouvelles. — 1) *Nécessité de connaître l'interprétation de l'anomalie de Kucera.* — L'anomalie de Kucera s'ajoutant à celle que nous étudions en rend l'étude difficile par la méthode tensiométrique dans le domaine $0,7 V. < P < 1,4 V.$ et peut amener des confusions dans l'interprétation des courbes polarométriques. Mais on peut se poser la question suivante : la cause de l'anomalie de Kucera, capable d'amener une discontinuité sur une courbe polarographique (12) ou sur une courbe tensiométrique (4) (corrélativement d'ailleurs comme l'ont montré Heyrovsky et Dillinger (24)), ne peut-elle pas intervenir aussi dans le phénomène étudié

dont l'interprétation donnée au § 7 serait à revoir? Pour répondre il faut rappeler brièvement l'interprétation de l'anomalie de Kucera.

2) *Interprétation de l'anomalie de Kucera.* — On peut rendre compte du phénomène par la théorie de Heyrovsky (12, 13, 14, 15, 16) ou de Ilkovic (22).

Résumons la première.

Le courant à travers une cellule électrocapillaire dont les électrodes sont fixes diminue avec le temps parce qu'il se produit la polarisation de l'électrode capillaire (que nous supposons cathode).

Si cette électrode a une surface périodiquement renouvelée elle est maintenue dans sa primitive condition par l'écoulement continu du mercure. Dans ce cas, si la solution renferme une matière réductible, cette matière est adsorbée à la surface de la cathode et cette adsorption cause une imparfaite polarisation et son électroréduction assure une grande valeur de l'intensité du courant.

Dans le cas étudié, la solution étant ouverte à l'air, c'est l'oxygène dissous qui est la substance réductible, le courant mesuré est un *courant d'adsorption* qui croît linéairement avec la tension appliquée.

A une certaine valeur de cette tension polarisante P'_a (§ 17) c'est-à-dire à une certaine intensité, le taux de réduction est justement égal au taux d'adsorption de la matière réductible par la surface des gouttes, on a alors l'intensité maxima.

Si la tension électrique appliquée dépasse cette valeur le taux de la réduction est plus grand que le taux d'adsorption, la dépolarisation est incomplète et le courant baisse brusquement, c'est l'anomalie de Kucera (Heyrovsky dit la « concentration-polarisation » est atteinte).

Plus la solution est diluée plus P'_a est grande.

Cela explique que sur les réseaux (fig. 13) polarométriques d'iso-voltage la cassure de Kucera apparaisse pour des concentrations d'autant plus fortes que P est plus faible, puisque c'est l'intensité du courant qui doit atteindre une valeur déterminée.

Quand cette intensité est atteinte l'interface est épuisée en matière réductible, le courant devient un courant de diffusion (par opposition au courant d'adsorption précédent) maintenu à sa valeur par le taux ordinaire de la diffusion de la matière réductible à travers la couche épuisée de la surface de l'électrode.

La valeur de P'_a est liée à la conductivité de la solution. Dans le domaine central étudié ($C = N/2\ 000$) P'_a s'approche de P_m .

Remarque. — De part et d'autre de la chute de Kucera la droite de variation de I avec $(P - E_c)$ est unique et le rapport des sauts ΔE et ΔI (pour $P = P'_a$) est égal à $\rho = \frac{P - E_c}{I}$. Ceci est normal car pour qu'il y ait discontinuité de ρ il faudrait que la polarisation de l'électrode collectrice (égale à $P - E_c$) atteignit P_a ce qui ne se produit pas.

Ce résultat que l'anomalie de Kucera ne soit pas due à une variation

de résistance (mais de f. c. e. m.) recoupe celui établi différemment par Brdicka (26) et Dillinger (24). Cela affirme la dépendance des variables I et E .

Il nous faut voir si l'oxygène, responsable du ressaut de courant signalé par Heyrosky sur les courbes polarographiques et de la variation anormale de la tension superficielle sur les courbes électrocapillaires influence les autres singularités que nous avons signalées sur les mêmes courbes.

Nous avons donc fait une nouvelle série d'expériences en l'absence de cet oxygène cathodiquement réductible.

20. Expériences en l'absence d'oxygène dissous. — 1) *Elimination par barbotage d'hydrogène.* —

L'oxygène est entraîné en faisant barboter dans la solution, maintenue à l'abri de l'air, un courant de gaz inerte (hydrogène). Ce courant est supprimé au moment de faire la lecture.

L'intensité du courant baisse au fur et à mesure de l'élimination de l'oxygène (la dépolarisation est de moins en moins bien assurée) puis après environ 1 heure de barbotage elle se fixe à une valeur considérablement plus faible (on change la sensibilité du galvanomètre).

Nous avons ainsi déterminé les bas courants pour des solutions de diverses concentrations et tracé la courbe polarométrique correspondante.

Résultat essentiel. — La variation brusque de l'intensité se retrouve, et pour les mêmes valeurs de c et de P , sur les courbes polarométriques après avoir éliminé l'oxygène des solutions.

La figure (18) montre deux portions de courbes polarométriques avant et après barbotage. Pour cette dernière l'échelle a été modifiée.

On voit que le ressaut de courant est environ 20 fois plus faible que pour les solutions ouvertes à l'air libre.

Par contre le ressaut dû à l'anomalie de Kucera ne s'observe plus pour ces solutions privées d'oxygène.

On ne trouve donc que des courbes polarométriques à deux discontinuités et non plus à trois.

D'une manière analogue l'élimination de l'oxygène dissous fait disparaître la « hernie » sur les courbes électrocapillaires mais conserve, et à leur place, les points anguleux α .

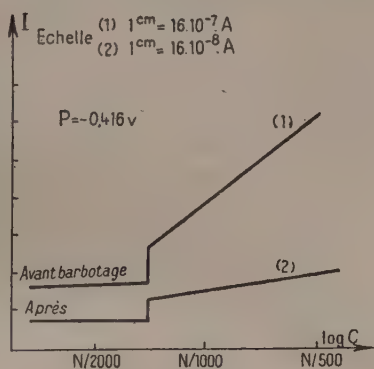


Fig. 18.

2) *Elimination de l'oxygène, dans la couche de passage, en présence d'un corps tensioactif.* — Heyrovsky signale aussi la disparition de l'anomalie de Kucera par addition à la solution d'un corps tensioactif, de fuchsine par exemple. Quand (sur une courbe polarographique I(P)) on approche de P'_a nous avons vu que la vitesse d'adsorption de l'oxygène devenait plus petite que la vitesse de

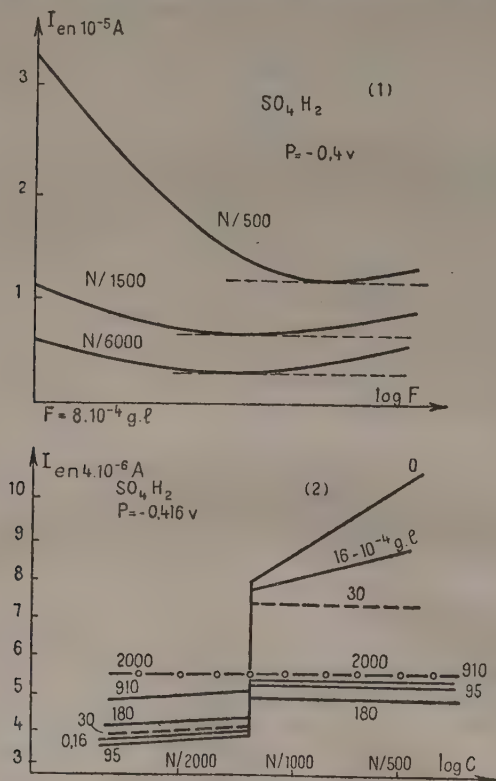


Fig. 19.

réduction. Cela produit un appauvrissement en oxygène autour de la goutte et un accroissement du champ électrique sous l'effet duquel les molécules de fuchsine sont plus fortement adsorbées chassant de l'interface des molécules d'oxygène. La présence du colorant accentue donc la perte en dépolarisant, en somme il y a une adsorption préférentielle du corps tensioactif, aux dépens de l'oxygène. Le courant est plus bas que sans fuchsine.

Nous avons étudié systématiquement la baisse de courant avec la concentration en fuchsine (fig. 19).

L'intensité baisse d'autant plus (à tension électrique de polarisation P constante) que la quantité de fuchsine ajoutée est plus grande, mais cet effet suppressif passe par un maximum (fig. 19, 1). Pour les solutions riches en SO_4H_2 ($\text{N}/500$) le courant décroît rapidement quand la teneur en fuchsine croît. Puis l'effet cesse et ce n'est que pour une assez forte teneur en fuchsine que le courant remonte légèrement.

Pour les solutions plus diluées l'abaissement est au début bien plus faible et au contraire le relèvement est plus accentué.

Ce fait ne semble pas avoir été signalé.

En corrélation voyons, ce qui sera plus intéressant, comment se déforme une courbe polarométrique au voisinage d'une des discontinuités étudiées (fig. 19, 2).

Soit par exemple, la courbe $P = -0,416 \text{ V.}$ qui présente une chute brusque de courant vers $c = \text{N}/1300$.

Quand la teneur en fuchsine croît la partie des courbes située à droite de la verticale de discontinuité est fortement abaissée et la pente de la courbe pratiquement annulée (ceci jusqu'à la teneur $18.10^{-3} \text{ g./litre}$). Puis il y a léger relèvement jusqu'à la teneur 2 g./litre que nous n'avons pas dépassée (la solution est alors très fortement colorée).

Simultanément la partie de la courbe située à gauche de la verticale de discontinuité est à peine abaissée et sa pente, déjà très faible, peu modifiée. Ceci jusqu'à la teneur $95.10^{-4} \text{ g./litre}$ environ. Il y a ensuite un très fort relèvement.

En résumé. — La partie droite (côté des fortes concentrations) s'abaisse (en gros) et la partie gauche (côté des fortes dilutions) se relève (en gros) et la discontinuité a tendance à s'estomper.

La façon particulière dont se fait cette atténuation de la discontinuité peut s'interpréter aisément en accord avec l'interprétation que nous en avons donné.

En effet du côté des fortes concentrations la couche superficielle mercure-solution est formée par une épiphase (du type U_2) tandis que du côté des fortes dilutions la couche superficielle mercure-solution est formée par une épiphase (du type U_1) plus concentrée. *On peut donc concevoir que l'adsorption de la fuchsine se fasse différemment sur ces deux épiphases.*

24. Interprétation des discontinuités sur les courbes polarométriques d'isovoltage. — Comme nous l'avons dit au § 14 le courant I est somme de deux termes :

$$I = i + i' \text{ (} i \text{ et } i' \text{ en valeurs algébriques)}$$

courant électrocapillaire (de charge ou courant condensateur) et i' courant de conduction; i est calculable d'après les valeurs de d , la dimension et la fréquence de chute des gouttes; i est toujours infé-

rieur à I dès que la tension dépasse 0,25 V. ; $i = I$ pour $P = - 0,20$ V. (§ 11) ; pour $P < 0,20$ V. nous verrons ce qui se passe.

Quand il y a une discontinuité on a en général :

$$\Delta I = \Delta i + \Delta i'.$$

Le saut Δi est prévisible quantitativement par application de la formule de Lippmann ; si Δd est le saut de la densité de charge superficielle en un point anguleux sur la courbe de Gouy on a :

$$\Delta i = n.s.\Delta d.$$

s étant la surface d'une goutte, n le nombre de gouttes par seconde ; on peut donc comparer dans chaque cas la valeur du saut mesuré sur la courbe polarométrique à la valeur du saut du courant de charge (remarquons que dans tous les cas ces valeurs sont appréciées avec une incertitude assez grande allant jusqu'à 20 0/0).

1) Comparaison de ΔI et de Δi en présence d'oxygène. Par exemple : solution SO_4H_2 N/1 500 discontinuité pour $P = - 0,300$ V. on a calculé (§ 10) le saut Δd correspondant égal à 3 000 u. e. s. auquel correspond $\Delta i = + 0,35.10^{-7}$ A. (+ car si P croît, d croît brusquement et i aussi) : la courbe polarométrique donne le ressaut du courant total : $\Delta I = - 24.10^{-7}$ A. (— car si P croît I décroît brusquement).

Donc en présence d'oxygène le ressaut mesuré ΔI vaut 70 fois le ressaut calculé du courant de charge résultant de l'accroissement de la densité de charge et est de signe contraire.

Un résultat équivalent se retrouve quel que soit le cas considéré. Ce résultat ne doit pas nous étonner puisqu'on sait que l'électro-réduction de l'oxygène dissous vient compliquer le passage du courant et que par suite, dans le cas où on opère à l'air libre, on ne saurait assimiler le courant total au courant de transport. Si donc une comparaison quantitative doit être tentée c'est dans le cas où cet oxygène est éliminé.

2) Comparaison de ΔI et Δi après la chute de Kucera. L'appauvrissement en oxygène dans la couche de passage est obtenu pour une tension suffisante supérieure à P_a .

Exemple. — Solution SO_4H_2 N/1 000 discontinuité produite pour $P = 1,6$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = - 0,7.10^{-7} \text{ A.}$$

$$\Delta I \text{ mesuré} = + 8.10^{-7} \text{ A.}$$

SO_4H_2 N/1 100 discontinuité produite pour $P = 1,88$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = - 1.10^{-7} \text{ A.}$$

$$\Delta I \text{ mesuré} = + 10.10^{-7} \text{ A.}$$

Ici encore l'écart entre les deux valeurs est considérable, le saut mesuré valant 10 fois le saut prévu et les sens sont opposés ; toutefois

le rôle de l'oxygène est bien diminué quand la chute de Kucera a été produite sur les courbes polarométriques.

3) L'oxygène est éliminé complètement par un gaz inerte. Le rôle perturbateur de la matière réductible est annulé, l'électroréduction est impossible :

Solution SO_4H_2 N/1 300 discontinuité produite pour $P = 0,42$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = + 0,2 \cdot 10^{-7} \text{ A.}$$

$$\Delta I \text{ mesuré} = - 0,7 \cdot 10^{-7} \text{ A.}$$

SO_4H_2 N/1 500 discontinuité pour $P = - 0,30$ V. :

$$\Delta i \text{ calculé} = + 0,35 \cdot 10^{-7} \text{ A.}$$

$$\Delta I \text{ mesuré} = - 0,9 \cdot 10^{-7} \text{ A.}$$

La discontinuité mesurée vaut ici environ trois à quatre fois la discontinuité calculée, mais les sens sont toujours opposés.

Remarque. — Nous n'avons pas à considérer le cas où l'oxygène est éliminé de la couche de passage par addition de fuchsine parce que l'adsorption de ce colorant modifie trop fortement la nature de l'épiphase de contact pour que la comparaison ait un sens.

4) *Conclusions.* — Il résulte de cet exposé que dans aucun cas le ressaut de courant mesuré ne coïncide avec le saut brusque de courant calculable en admettant la formule de Lippmann. La conclusion en est manifeste, c'est que le courant i' n'est jamais nul.

Abstraction faite de la cause perturbatrice due au phénomène d'électroréduction, le ressaut du courant total est environ trois fois le ressaut du courant de charge et de sens opposé en général : on peut énoncer que le courant de conduction i' , transporté par des particules électrisées qui traversent la couche de passage comme l'isolant d'un condensateur imparfait, subit une variation brusque quand, à tension constante P , la concentration brute de la solution passe par la valeur pour laquelle l'épiphase change.

D'où la règle : Quand, à tension constante, on passe d'un domaine de concentration à un autre l'intensité de courant subit une variation brusque parce que la nature de l'épiphase a changé (résultat de l'étude tensiométrique) et que chacune des épiphases offre à la diffusion des particules électrisées transportant le courant à travers la surface de contact une résistance différente (résultat de l'étude polarométrique), en même temps que sa capacité par unité de surface s'est modifiée (résultat de la théorie de Lippmann-Helmoltz). Seule en effet la théorie nous permet d'affirmer ce dernier point, rien ne nous aurait empêché de dire que c'était le ressaut Δi qui était nul et le ressaut ΔI dû seulement à $\Delta i'$ puisque l'expérience ne nous a permis que la mesure de la variation totale ΔI .

On peut toutefois soutenir cette affirmation (que $\Delta i' \neq 0$) en considérant le cas des très faibles polarisations.

On sait que dans ce cas (fig. 12) le courant est de faible intensité et négatif (le changement de signe est pour $P = 0,20$ V.). Ce bas courant est généralement considéré (23) comme étant uniquement un courant condensateur, c'est-à-dire destiné à maintenir la densité superficielle de charge à la valeur imposée par la valeur maintenue constante de P .

S'il en est ainsi nous devons trouver $\Delta I = \Delta i$ (i' étant nul), ou $\Delta I = 0$ si l'on n'admet pas la conclusion à vérifier.

Or on trouve, par exemple, pour la solution ClH N/3000 $P = 0$:

$$\Delta I = + 1,2.10^{-7} \text{ A.} \quad \text{et} \quad \Delta i = + 1,6.10^{-7} \text{ A.}$$

L'ordre de grandeur est le même et surtout les sens coïncident, compte tenu de l'incertitude sur chaque terme l'accord est acceptable; ce dernier cas étudié est surtout intéressant à cause de la coïncidence du sens des discontinuités confirmant complètement que dans tous les autres cas les deux phénomènes, variation de la densité de charge et variation de la perméabilité de l'épiphase aux particules électrisées, interviennent simultanément.

5) Nous pouvons aussi confirmer le résultat déduit de la formule de Gibbs à savoir que, à tension constante, dans un certain domaine la nature de l'épiphase est indépendante de la concentration de la solution. En effet quand l'oxygène est éliminé la courbe polarométrique est formée de droites sensiblement parallèles et horizontales, donc dans chaque domaine le courant ne dépend pas ou peu de la concentration; c'est que le courant est limité par le taux de la diffusion à travers la couche de passage, ce taux reste le même, à concentration variable, parce que l'épiphase ne changeant pas de nature la résistance « au contact » de la cellule reste la même. Comme la résistance ohmique qui s'y ajoute varie avec la concentration le courant n'est qu'à peu près indépendant de cette concentration (les droites ne sont qu'à peu près horizontales); mais la variation de cette résistance ohmique affecte peu l'intensité parce qu'elle est faible par rapport à la résistance au contact. On peut même préciser que, quand c croissant, on passe de l'épiphase (0) à l'épiphase (1) (plus riche) le courant baisse et quand on passe à l'épiphase (2) (plus pauvre) le courant croît.

Donc la résistance au contact est plus forte quand il y a davantage de corps dissous adsorbé.

Ce qui précède n'est valable qu'en l'absence d'oxygène, sinon le processus de passage des charges à travers la couche de passage est profondément modifié par le phénomène d'électroréduction, la résistance apparente peut alors dépendre de la concentration brute de la solution, en fait elle n'en dépend pratiquement pas pour les solutions diluées présentant l'épiphase (0).

CONCLUSION

En résumé nous avons établi quelques propriétés de la surface de contact mercure-solutions électrolytiques.

Par une étude tensiométrique nous avons établi :

1. A tension de polarisation constante la constitution de l'épiphase de contact est indépendante de la concentration de la solution tant qu'on évolue dans un domaine déterminé de concentration.

2. Pour une certaine concentration critique la nature de l'épiphase de contact change pour rester à nouveau la même dans un autre domaine (en employant la terminologie d'Adam on passe d'une épiphase « expanded » à une autre « condensed » (ou inversement)). Pour la concentration critique la couche superficielle est hétérogène et scindée en deux épiphases en équilibre mutuel.

3. Nous avons étudié la variation de cette concentration critique et le déplacement des domaines quand on fait varier la tension électrique de polarisation et nous avons pu préciser la concentration superficielle globale en ions du corps dissous des diverses épiphases et étudier sa variation avec le voltage appliqué.

4. De ces résultats nous avons déduit la présence d'anomalies sur les courbes électrocapillaires de Gouy se manifestant par des points anguleux. D'où le résultat :

Quand, à composition constante, la tension électrique varie la concentration superficielle varie aussi, mais pour une certaine tension, cette variation qui affectait une épiphase « expanded » affecte une épiphase « condensed » (ou inversement).

5. Ce passage doit s'accompagner d'une variation brusque de la densité superficielle de charge électrique ou d'une variation brusque de la résistance au contact goutte-solution.

Nous avons recherché dans la seconde partie les méthodes susceptibles de vérifier ces résultats.

La méthode d'évaluation de la densité superficielle a été trop imprécise pour vérifier le premier résultat, mais nous avons montré comment la méthode polarographique d'Heyrovsky utilisée d'une manière particulière ou une méthode électrométrique que nous avons mise au point permettait la seconde vérification montrant en même temps que l'oxygène dissous dans la solution amenait une complication par la superposition aux anomalies étudiées des anomalies de Kucera dont la localisation a dû être refaite dans chaque cas étudié.

6. Dans la dernière partie les mesures polarométriques ont été faites permettant d'énoncer le résultat prévu et confirmant ainsi les conclusions de l'étude tensiométrique :

Quand, à tension constante, la concentration de la solution varie,

la résistance au contact reste constante (si on a pris soin d'éliminer l'oxygène dissous) tant qu'on évolue dans un domaine déterminé de concentration indiquant que l'épiphase de contact est la même dans tout ce domaine. Une variation brusque de cette résistance au contact indique que pour une certaine concentration l'épiphase change de nature.

(Si l'oxygène est présent la résistance au contact ne reste pas constante dans chacun des domaines mais les variations brusques s'observent tout de même).

7. Ces résultats ont été établis pour quatre électrolytes différents (acides sulfurique, chlorhydrique, nitrique et chlorure de sodium).

Les similitudes observées pour ces quatre cas semblent permettre d'affirmer que la propriété établie est générale.

NOTE COMPLÉMENTAIRE

Un long délai, imputable aux conditions actuelles d'impression, ayant séparé la publication de ce travail de la soutenance, nous pouvons dans cette note faire état de résultats établis dans cette période.

Les résultats énoncés dans la conclusion précédente ont été reconnus valables pour d'autres électrolytes.

Les mesures ayant été poussées plus loin, nous avons mis en évidence dans quelques cas plus de deux discontinuités sur les courbes polarométriques.

L'ordre de grandeur des concentrations de discontinuité a été ainsi précisé :

$\text{ClNa} : 10^{-4} \text{ N}, 10^{-2} \text{ N}.$

$\text{ClK} : 2 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N}, 2 \cdot 10^{-2} \text{ N}.$

$\text{Cl}_2\text{Ca} : 4 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ N}, 5 \cdot 10^{-3} \text{ N}.$

$\text{Cl}_2\text{Ba} : 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ (pour ce groupe voir bibl. (28)).

$\text{ClNH}_4 : 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ (voir bibl. (29)).

$\text{SO}_4\text{Li}_2 : 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 10^{-3} \text{ N}, 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ N}.$

$\text{CH}_3\text{COOH} : 10^{-3} \text{ N}, 3,3 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 2 \cdot 10^{-1} \text{ N}.$

$(\text{COOH})_2 : 7 \cdot 10^{-5} \text{ N}, 3 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ N}.$

$\text{HONa} : 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ N}, 10^{-2} \text{ N}.$

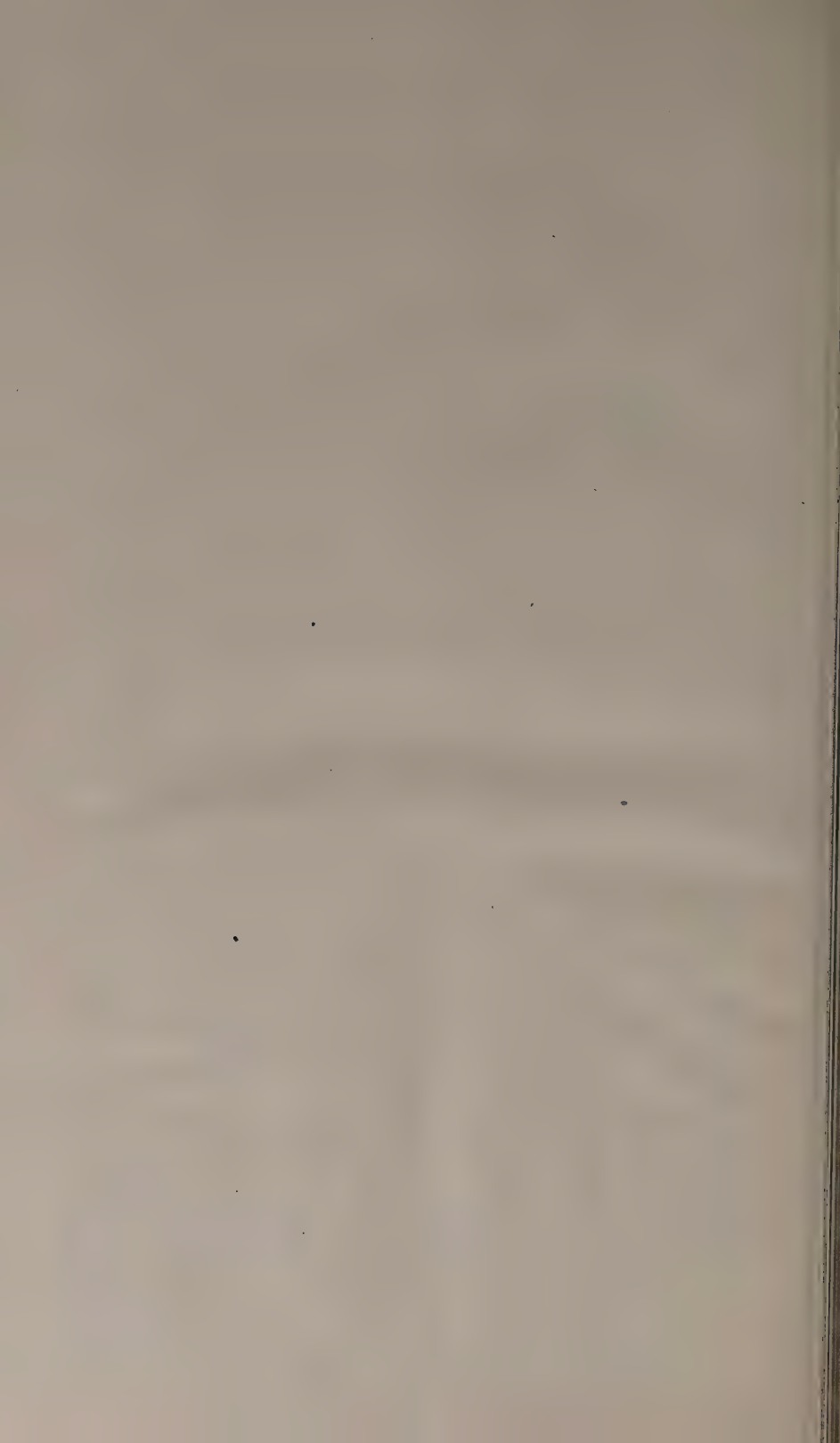
La généralité du phénomène semble bien établie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LIPPMANN. — *Thèse Paris*, 1875.
- (2) O. D. CHOLWSON. — *Traité de physique* (champ électrique constant), pour bibliographie générale sur électrocapillarité jusqu'en 1920.
- (3) GOUY. — *Annales de physique*, 1903, **29**, 145.
- (4) KUCERA. — *Annalen der physik*, 1903, **11**, 509.
- (5) L. GAY et DONNET. — *Journal de chimie-physique*, 1932, **29**, 385.
- (6) L. GAY et M. CERVEAU. — *Journal de chimie-physique*, 1935, **32**, 371.
- (7) L. GAY et RAYMOND. — *Journal de chimie-physique*, 1939, **36**, 540.
- (8) L. GAY et MÉJEAN. — *Journal de chimie-physique*, 1940, **37**, 345.
- (9) ADAM et JESSOP. — *Proceeding Royal Society*, 1926, **110**, 423.
- (10) GOUY. — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 1900, **131**, 939.
- (11) GOUY. — *Annales de physique*, 1917 [7], **1**.
- (12) J. HEYROVSKY et SIMONECK. — *Philosophical magazine*, 1929, **7**, 951.
- (13) J. HEYROVSKY. — *Bulletin de la Société chimique de France*, 1927, **4**, 1224.
- (14) J. HEYROVSKY et SHIKATA. — *Recueil trav. chim. Tchéco.*, 1925, **46**, 496.
- (15) J. HEYROVSKY. — *Transactions Faraday Society*, 1924, **19**, 692.
- (16) J. HEYROVSKY. — *Philosophical magazine*, 1923, **45**, 303.
- (17) S. GLASSTONE. — *Electrochimie des solutions* (Alcan, 1936), 394.
- (18) L. GAY. — *Journal de chimie-physique*, 1937, **34**, 598.
- (19) F. BON. — *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, 1940, **210**, 567.
- (20) L. GAY. — *Journal de chimie-physique*, 1936, **33**, 476.
- (21) L. GAY et NOGARET. — *Journal de chimie-physique*, 1936, **33**, 831.
- (22) D. ILKOVIC. — *Collect. trav. chim. Tchécoslovaquie*, 1936, **8**, 1.
- (23) I. SLOVODSKI. — *Comptes Rendus Académie des Sciences*, 1935, **200**, 811.
- (24) J. HEYROVSKY et DILLINGER. — *Collect. trav. chim. Tchéco.*, 1930, **2**, 626.
- (25) J. HEYROVSKY. — *Actualités scient.*, n° 90, Hermann, 1934.
- (26) R. BRDICKA. — *Collect. trav. chim. Tchéco.*, 1936, **8**, 419.
- (27) HELMOLTZ. — *Berliner Ber.*, 1881, 945.

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

- J. JACKSON. — *Transactions Faraday Society*, 1940, **36**, 1248.
- J. PALACIOS et R. SALCEDO. — *Ann. Fisica y química Madrid*, 1943, **39**, 215.
- W. DICKINSON. — *Transactions Faraday Society*, 1944, **40**, 48.
- C. G. ADDISON. — *Journal chemical Society*, 1945, 98 et 1944, 252.
- A. A. SCHUCHOWITSKY. — *Nature*, 1945, **155**, 333.
- M. WALES. — *Journal chem.-phys.*, 1944, **12**, 135.
- L. ROBIDA. — *Techn. Indust. mécan.* (Dupod), 1945, vol. II, 51.
- J. J. LINGANE et I. M. KOLTHOFF. — Intersciences Publishers (N.-Y.), 1941.
- J. HEYROVSKY. — *Analyst G. B.*, 1947, **72**, 229.
- (28) F. BON et P. BRINGER. — *Bull. anal. C. N. R. S.*, 1948 (à paraître).
- (29) F. BON. — *Bull. anal. C. N. R. S.*, Archive originale, n° 254.



DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Radioactivité secondaire sous l'action
des rayons cosmiques.**

VU ET APPROUVÉ :

Montpellier, le 3 juin 1944.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

P. MATHIAS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Montpellier, le 3 juin 1944.

Le Recteur de l'Académie,

BOUSSAGOL.

